I) Oxydation organischer Stoffe mit Ferraten
IIa) Reduktion von Bromketonen und verwandter Stoffe durch Bromwasserstoffsäure
IIb) Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-Bromwasserstoff

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Helmut Timmler

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1936

Tag der Promotion: 14. Oktober 1936

1936

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

426

Referenten: Prof. Dr. Leuchs.
Prof. Dr. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0122

I. Oxydation organischer Stoffe mit Ferraten.

A. Theoretischer Teil.

Um die den Manganaten entsprechenden Verbindungen des Eisens darzustellen, ließ Fremy[1]) schmelzende Oxydationsmittel wie KNO_3, K_2O_4 und KOH auf Eisen bzw. Eisenoxyd einwirken. Beim Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser erhielt er rote bis rotviolette Lösungen. Er fand, daß in diesen Lösungen das Kaliumsalz einer Eisensäure vorhanden ist, von der Formel K_2FeO_4. Durch Analyse konnte er feststellen, daß das Verhältnis von Sauerstoff zu Eisen 3 : 1 lautet. Eisen ist demnach in dieser Verbindung sechswertig, genau wie Mangan in der Mangansäure. Diese Formel wurde später auch bestätigt von Rose[2]), Schmidt[3]) und J. de Mollin[4]).

Bereits Stahl[5]) beschreibt 1702, daß beim Verbrennen von Eisen mit Salpeter ein Produkt entsteht, daß sich in Wasser mit purpurroter Farbe löst. Ebenso wurden die roten Lösungen der Eisensäure von Becquerel[6]) und Ekeberg[7]) beim Ausziehen von Gadolinit-Ätzkalischmelzen mit Wasser beobachtet.

Indessen nahm man vor Fremy irrtümlich an, in diesen Lösungen sei eine Verbindung von $Fe(OH)_3$ und KOH enthalten, da diese roten Lösungen allmählich unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zerfallen. Becquerel beobachtete zudem, daß bei der erwähnten Zersetzung gleichzeitig Sauerstoff frei wird. Er deutete dies jedoch dahin, daß der Sauerstoff durch Zersetzung des bei dem Schmelzvorgang ebenfalls sich bildenden K_2O_4 entstände.

Die Existenz der Eisensäure wurde von Scheele sogar vorausgesagt. Er fand durch Versuche, daß Eisen unter Einwirkung von Luft und Wasser mehr oder weniger ‚dephlogistonierte' Verbindungen gibt. Scheele

---

[1]) Fremy, C.r. **12**, 23 (1841); C.r. **14**, 442 (1842); Ann. Chim. Phys. (3) **12**, 361 (1844).

[2]) Rose, Pogg. Ann. **59**, 321 (1843).

[3]) Schmidt, Phil. Mag. **23**, 217 (1843).

[4]) J. de Mollin, Bl. Soc. Chim. (2), **16**, 246 (1871).

[5]) Stahl, Opusculum Chymico-Physico-Medicum, Halae-Magdeburgiae (1715), S. 742, 3.

[6]) Becquerel, Ann. Chim. Phys. **51**, 105, (1832).

[7]) Ekeberg, Kongl. Vetenskap. Academiens nya Handlingar **23**, 68, (1802).

schloß daraus, daß die Darstellung einer stärker als Rost ‚dephlogistonierten' Eisenverbindung ebenfalls möglich sei. Er versteigt sich sogar dazu, von dem ‚elysischen Zeitalter der Eisensäure' zu sprechen. — Diese an die Eisensäure geknüpften Erwartungen erwiesen sich in der Folge allerdings als abwegig! — —

Darstellung von Kaliumferrat:

1) Verpuffung von Eisenfeile und Kaliumnitrat [8])
2) Glühen von Eisenoxyd mit Kaliumhydroxyd [9])
3) Glühen von Eisenoxyd mit Kaliumperoxyd
4) Einleiten von Chlor in alkalische Suspensionen von Eisenhydroxyd [10])
5) Erhitzen von Eisenhydroxyd mit alkalischem Hypobromit [11])
6) Elektrolytische Darstellung mittels anodischer Polarisation von Eisenblechen in konz. NaOH [12]).

Für Natriumferrat gelten dieselben Darstellungsweisen mit Ausnahme von 1) und 2) [13]). Andere Ferrate kann man durch doppelte Umsetzung von Kaliumferrat mit dem entsprechenden Nitrat darstellen [14]). Die Verfahren 1—3 eignen sich zur Darstellung größerer Ferratmengen nicht, da das gleichzeitig sich bildende KNO_2 oder K_2O_4 Zersetzung der Ferratlösung bewirkt.

Auch zeigte sich, daß das Verfahren 1) oft versagt. Auf diesen Umstand hat schon Retgers [15]) hingewiesen. Das Verfahren 4) eignet sich ebenfalls nicht, wenn man Wert darauf legt, die Ferrate in Substanz zu isolieren. Zwar konnte Fremy [1]) durch Sättigung dieser Lösungen mit KOH die Abscheidung von festem Kaliumferrat erreichen; jedoch läßt sich das durch Hypochlorit verunreinigte Ferrat schwer vom anhaftenden KOH befreien, da beim Auswaschen des KOH mit Alkohol Zersetzung des Ferrats eintritt.

Dagegen eignet sich das Verfahren [5]) recht gut zur Gewinnung größerer Mengen von Ferrat, wenn man nach der Vorschrift von L. Moeser [16]) arbeitet. Es ist aber dabei darauf zu achten, daß das sich abscheidende Ferrat möglichst rein erhalten wird und nicht mit zuviel Hypobromit verunreinigtes Ferrat zur weiteren Reinigung verwandt wird. Ganz rein erhält man indessen das Ferrat auch mit Hilfe dieses Verfahrens nicht, weil stets noch etwas $KBrO_3$ vorhanden ist [16]).

---

[8]) Fremy, Ann. Chim. Phys. (3) **12**, 361 (1844).
Trommsdorff, Arch. Pharm. (2) **29**, 103 (1842).
Wackenroder, Arch. Pharm. (2) **33**, 41 (1843).
A. W. Hofmann, B. 2, 239 (1869).
L. Moeser, J. pr. Ch. (2) **56**, 425 (1897).
[9]) Fremy, C.r. **14**, 442, (1842).
[10]) Fremy; Merz J. pr. Ch. (1) **101**, 268 (1867).
[11]) Bloxam, N. **54**, 43 (1886); Moeser: s. 8).
[12]) Poggendorf. Pogg. Ann. **59**, 321 (1843). F. Haber, Pick Z.f. Elektro-Chem. **7**, 215 (1900). Gmelin, Grube, Z. f. Elektroch. **26**, 153 (1920).
[13]) Rosell, J. American Chem. Soc. **17**, 760 (1895).
[14]) A. Losana C. 1926 I 336.
[15]) Retgers Z.f. Phys. Ch. **10**, 529 (1892).
[16]) L. Moeser, J. pr. Ch. (2) **56**, 431 (1897).

Die reinsten Ferrate kann man auf elektrolytischem Wege erhalten [12]). — Ich bediente mich hierbei der von Gmelin und Grube [17]) ausgearbeiteten Methode. — Der Nachteil dieses Verfahrens liegt nun darin, daß man nur geringe Menge von Ferrat auf einmal erhalten kann. So ergeben sich z. B. nur 0,12 mol. Lösungen, weil in der stark alkalischen Lösung nicht mehr Ferrat aufgenommen wird. Das fest ausfallende Na_2FeO_4 kann man wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht isolieren [17]).

Größere Mengen Ferrat kann man elektrolytisch schwer darstellen, da man sehr hohe Stromdichten benötigt. Man braucht 2,4 A Gleichstrom pro qudm. und 3,6 A Wechselstrom [17]). Zwecks Abkürzung der Dauer der Elektrolyse muß der Anodenraum möglichst kein gehalten werden, da bei zu langer Elektrolyse Zersetzung des gebildeten Ferrats eintritt. —

Quantitative Bestimmung von Ferratlösungen.

Sie kann erfolgen durch Einleiten von SO_2 in die Ferratlösung und Abfiltrieren des sich bildenden $Fe(OH)_3$ [2]). Auch das jodometrische Verfahren ist anwendbar, ausgenommen hypochlorithaltige Lösungen [4]). Dagegen kann man den Gehalt der Ferratlösung nicht durch Oxydation von Oxalsäure bestimmen, da CO_2 nicht quantitativ entsteht, sondern sich gleichzeitig auch freier Sauerstoff bildet [18]). — Es wurde versucht, das Ferrat als Bariumferrat gravimetrisch zu bestimmen, da letzteres in neutraler Lösung unlöslich ist. Das $BaFeO_4$ ist jedoch schwer zu filtrieren und adsorbiert zudem viel von den übrigen Lösungsbestandteilen. Am besten wird der Gehalt einer Ferratlösung auf folgendemWege bestimmt.

Man reduziert das beim Ansäuern von Ferrat sich bildende $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $SnCl_2$ und titriert dann in schwefelsaurer Lösung mit n/10 $KMnO_4$ zurück. Bei diesem Verfahren stört Hypochlorit nicht.

Allgemeine Eigenschaften der Ferrat-Lösungen.

Die Lösungen sind tiefrot bis violett gefärbt. Neutrale oder alkalische Ferratlösungen zersetzten sich beim Stehen allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenhydroxyd. Dieses sich ausscheidende $Fe(OH)_3$ fördert die Zersetzung [1]). Durch starke Säuren werden die Ferrate sofort zersetzt, aber selbst CO_2 wirkt in diesem Sinne. Die Zersetzung der Ferrate durch Säuren beruht auf der Unbeständigkeit der freien Eisensäure. Jedoch soll nach Baschieri [19]) in ganz verdünnten sauren Lösungen das Ferrat-Ion einige Zeit beständig sein. Erhöht wird die Beständigkeit der Ferratlösung durch freies Ätzkali, Alkalisalze von HCl, HBr, HNO_3 und HOCl. Zersetzend wirken Salze von Calcium und Strontium [16]). Ferrate wirken als starke Oxydationsmittel, sie oxydieren SO_3'' zu SO_4'', Cl' zu Chlor und KJ zu Jod. —

---

[17]) Gmelin, Grube, Z.f. Elektrochemie **26**, 153 (1920).
[18]) J. de Mollin Bl. Soc. Chim. (2) **16**, 246 (1871); B. **4**, 626 (1871).
[19]) Baschieri, Gazz. chim. it. **36**, II, 282 (1906).
[1]) Fremy, Ann. Chim. Phys. (3), **12**, 361 (1844).

Zum Unterschied vom Permanganat oxydieren sie auch Ammoniak zu Stickstoff [16]).

Es gelang ferner mit Hilfe von Kaliumferrat $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ in alkalischer Lösung zu CrO_4'' zu oxydieren.

Wirkung von Ferraten auf organische Stoffe.

Schon Fremy [1]) erwähnt, daß die Ferratlösungen durch organische Stoffe zersetzt werden. Von L. Moeser [16]) stammt die Beobachtung, daß die verdünnten Lösungen der Ferrate langsamer auf organische Stoffe einwirken und ihre Farbe weniger schnell verlieren, als eine Kaliumpermanganatlösung von gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Bekannt war auch, daß Ferrate die Alkalisalze der Wein- und Apfelsäure zerstören, ohne daß sich Eisenhydroxyd abscheidet. Ferner ist erwähnt, daß die Natriumsalze der Fettsäuren und Natriumcitrat Ferratlösungen langsam entfärben unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. Die Oxydation von Alkohol zu Acetaldehyd erwähnt Rose [2]). Moeser stellte fest, daß Alkohol, der weniger als 20% Wasser enthält, keine Einwirkung auf festes Kaliumferrat ausübt [16]).

Es ist auch zu erwähnen, daß man den katalysierenden Einfluß von Eisen auf die Oxydationswirkung des H_2O_2 dadurch zu erklären versuchte, daß man annahm, daß Eisen zur Ferratstufe oxydiert werde und dieses Ferrat dann unter Rückbildung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ die Oxydation bewirke [20]).

Die Aufgabe meiner Untersuchungen war es, festzustellen, ob sich spezifische Oxydationswirkungen der Ferrate aufweisen lassen.

Um von dem Oxydationsvermögen der Ferrate ein Bild zu gewinnen, wurden zunächst eine Reihe orientierender Vorversuche angestellt. Die Wirkung von Ferraten auf organische Körper ist an der Entfärbung der Ferratlösung und an dem Ausfallen von Eisenhydroxyd bemerkbar. Das Ende der Oxydation wird durch die vollständige Entfärbung der Lösung angezeigt. Da sich reine Ferratlösungen zu schnell zersetzten, ist eine geregelte Oxydation mit ihnen nicht durchführbar; man ist vielmehr auf stark alkalische Lösungen angewiesen.

Vorversuche mit 0,04 molarer, alkalischer Ferratlösung.

Diese stark alkalische Natriumferratlösung entfärbte sich erst nach Tagen. — Zu 20 ccm dieser Lösung wurde jedesmal 1/10 Mol des zu untersuchenden Stoffes hinzugegeben.

Sofortige Entfärbung bewirkten:
Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Natriumformiat, Äthylamin und Glykokoll, letzteres unter Abspaltung von Ammoniak.

---

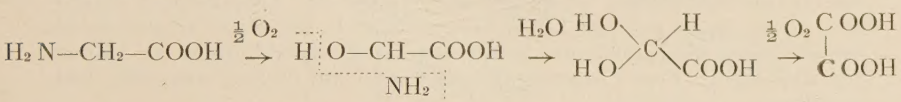
[16]) L. Moeser, J. pr. Chem. (2) **56**, 425 u. zw. 428, 438 (1897).
[1]) Fremy, C.r. **12**, 23 (1841).
[16]) L. Moeser, J. pr. Chem. (2) **56**, 425 u. zw. 433 (1897).
[2]) Rose, Pogg. Ann. **59**, 320 (1843).
[20]) J. Walten, C. 1926 II, 2031., A. C. Robertson, L. Bohnson, C 1924 II, 2761.

Langsame Entfärbung trat ein bei:
Acetophenon (10 Min.), Zimtsäure (2 Stdn.),
Benzoin (3 Stdn.), Natriumacetat (4 Stdn.),
Diphenyläther ($^1/_2$ Tag).

Keine Entfärbung trat ein bei:
Paraffinen, Benzol, Toluol, Benzophenon
und Benzoesäure.

Aus diesen Versuchen und aus Parallelversuchen mit einer entsprechenden $KMnO_4$-Lösung zeigte sich zunächst, daß die Ferrate keineswegs stärker oxydieren als die Permanganate. Nur gegenüber Ammoniak-Derivaten konnte eine wesentlich schnellere Einwirkung aufgezeigt werden. Das ist insofern plausibel, da Ferrat Ammoniak zu Stickstoff oxydiert, im Gegensatz zu Kaliumpermanganat[16]).

Deshalb wurde vorerst Glykokoll als Beispiel für die Oxydationswirkung des Ferrats gewählt. Glykokoll wird von Ferrat sehr schnell angegriffen. Dabei tritt starker NH_3-Geruch auf. Mittels Alkalien allein ist diese Abspaltung von Ammoniak selbst beim Kochen der Lösung nicht zu erreichen. Nach erfolgter Entfärbung wurde vom Eisenhydroxyd abfiltriert. Im Filtrat ließ sich ein Oxydationsprodukt nicht nachweisen. Jedoch erhielt man beim Auskochen des Eisenhydroxyd-Niederschlages mit Soda Natriumoxalat. Oxalsäure wurde als Calciumoxalat bestimmt. Die Ausbeute betrug 38% der theoretischen Menge. Die Reaktion kann durch nachstehende Formulierung wiedergegeben werden:



Als spezifisch ist diese Reaktion nicht anzusprechen, da sie mit Kaliumpermanganat im selben Sinne durchführbar ist[21]). —

Genauer wurde ferner die Einwirkung von Ferrat auf Piperidin untersucht. Die Schnelligkeit der Einwirkung ist abhängig von der Alkalität der Lösung. In schwach alkalischen Lösungen wird Piperidin sofort angegriffen, in stark alkalischen dagegen erfolgt die Einwirkung langsamer.

Interessant ist, daß hypochlorithaltige Lösungen, die durch Einleiten von Chlor in alkalische Suspensionen von Eisenhydroxyd gewonnen werden, bedeutend widerstandsfähiger gegen Piperidin sind. So konnte z. B. beim Schütteln einer solchen hypochlorithaltigen Lösung mit Piperidin selbst nach 24-stündiger Einwirkung keine Entfärbung des Ferrats festgestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch sonst hypochlorithaltige Lösungen von Ferraten größere Beständigkeit aufweisen. Während beispielsweise selbst eine stark alkalische Lösung von reinem Ferrat nach dreitätigem Stehen vollständig zersetzt ist, zeigt eine viel schwächer alkalische hypochlorithaltige Lösung von Ferrat nach diesem

---

[16]) L. Moeser, J. Pr. Ch. (2), **56**, 425 u. zw. 438. (1897).
[21]) Engel, C.r. **79**, 808 (1874).

Zeitraum noch ihre alte Farbe. Dagegen zersetzt sich festes, hypochloritthaltiges Ferrat beim Behandeln mit Alkohol sofort, während reines K_2FeO_4 gegen ihn beständig ist. Das ist in der Einwirkung von Hypochlorit auf Alkohol begründet. Infolge dieser Einwirkung entstehen Oxydationsprodukte, welche durch Ferrat angegriffen werden.

Um die Oxydationsprodukte, die sich aus Piperidin und Ferrat ergeben, zu fassen, wurde nach gänzlicher Entfärbung vom ausgeschiedenen $Fe(OH)_3$ abfiltriert. Das Filtrat wurde darauf angesäuert und im Vacuum eingedampft. Beim Ausäthern des Rückstandes erhielt man einen bei 97,5° schmelzenden Stoff, der sich durch Mischschmelzpunkt mit Glutarsäure identisch erwies. Die Ausbeute an Glutarsäure betrug jedoch nur 11%. Auch diese Reaktion kann nicht als eine neuartige Oxydationsreaktion angesprochen werden, weil sie mittels Wasserstoffsuperoxyde ebenfalls durchführbar ist [22]).

Die geringen Ausbeuten bei der Ferratoxydation sind erklärlich durch die Tatsache, daß bei der Reaktion außerdem freier Sauerstoff entsteht.

Bei der Einwirkung von Ferrat auf Acetophenon zeigte sich, daß dieses zu Benzoesäure oxydiert wird. Benzoylameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Oxydation von Anthranilsäure mittels Ferrats führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Neben viel Ausgangsmaterial und wenigen kohligen Bestandteilen konnte Oxalsäure nachgewiesen werden.

Um zu sehen, ob eine dem Benzolkern benachbarte Methylgruppe von Ferrat angegriffen wird, ließ man Toluol auf Ferratlösung einwirken. In der Kälte erfolgte keine Einwirkung. In der Hitze verwandelten sich die roten Ferratlösungen unter Sauerstoffentwicklung in die grünen Ferritlösungen. Eine Einwirkung von Ferrat auf Toluol war nicht festzustellen.

Auch die Untersuchung der Wirkungsweise von Ferrat auf Anilin führte zu keinem klaren Resultat. Es entstand dabei aus Anilin ein dunkelgefärbtes, uneinheitliches Öl, daß intensiv nach Isonitril roch. —

Aus dem Versuchsmaterial ergab sich, daß eine spezifische Oxydationswirkung der Ferrate nicht nachgewiesen werden konnte. Ferner zeigte es sich, daß die Ausbeuten bei der Oxydation mit Ferrat geringer waren als bei Verwendung anderer Oxydationsmittel. Dieser Umstand läßt sich aus der großen Zersetzlichkeit der Ferrate erklären. So entweicht stets ein großer Teil des Ferrat-Sauerstoffs ungenutzt. Zudem wird die Zersetzlichkeit der Ferratlösung durch das bei der Oxydation sich bildenden $Fe(OH)_3$ noch erhöht [1]).

Da die Ferrate im übrigen präparativ schwer zugänglich sind, dürften sie für Oxydationsreaktionen kaum herangezogen werden. Auch die Verwendung von Ferraten zur Wasserreinigung scheint lediglich theoretische Bedeutung zu haben [23]).

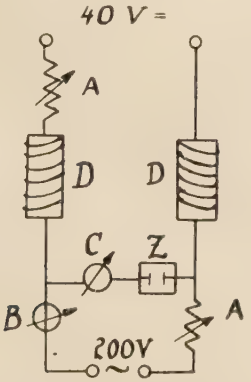
---

[22]) Wolffenstein, B. **25**, 2777 (1892).
[1]) Fremy, Ann. Chim. Phys. (3), **12**, 361 (1844).
[23]) Wasserreinigung mittels Ferraten: Gawalowski C. (1920) II 714.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß den Ferraten letztlich keineswegs die hohe Bedeutung zukommt, die ihnen Scheele voraussagte.

B. Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung von festem Ferrat erfolgte nach dem Verfahren von L. Moeser[16]). Das nach dieser Methode gewonnene Ferrat ist zwar noch stark durch Bromat verunreinigt, läßt sich jedoch, wenn man es durch Alkohol vom anhaftenden Kaliumhydroxyd befreit, in geschlossenen Gefäßen beliebig lange aufbewahren, ohne daß Zersetzung eintritt. Für die Darstellung völlig reinen Ferrates wurde der elektrolytische Weg eingeschlagen. Es wurde nach dem Verfahren von Gmelin, Grube gearbeitet[17]). Man wählte aber ein anderes Schaltsystem, das sich für die präparative Darstellung besser eignet.



A: Veränderliche Widerstände.

D: 2 Drosseln, die den Eintritt des Wechselstroms in die Akkumulatorenbatterie verhindern.

B: Wechselstrom-Ampèremeter.

C: Gleichstrom-Ampèremeter.

Z: Elektrolysierzelle.

Als Elektrolysierzelle diente ein Glastrog von $^1/_2$ l Inhalt. Die Eisenblechanode lag der Wandung des Gefäßes an und hatte eine Oberfläche von 170 cm^2. Die Kathode war ein Eisendrahtnetz, das durch einen Diaphragmazylinder so von der Anode getrennt war, daß der Anodenraum 150 cm^3 Flüssigkeit faßte.

Zur Herstellung der Elektrolytflüssigkeit diente 40%ige Natronlauge. Vor Beginn der Elektrolyse wurde die Eisenanode 10 Min. mit 5 A Gleichstrom kathodisch polarisiert. Bei der Elektrolyse selber wurde durch die Zelle ein Gleichstrom von 4 A geleitet, der von einem Wechselstrom von 6 A überlagert war. Gegenüber der reinen Gleichstromelektrolyse liefert dieses Verfahren eine 160% höhere Ferratausbeute.

Nach zweistündiger Elektrolyse ist die Lösung 0,1 molar. Bei einer

[16]) L. Moeser, J. pr. Ch. (2) **56**, 425 u. zw. 431 (1897).
[17]) Gmelin, Grube, Z. f. Elektroch. **26**, 153 (1920).

Molarität von 0,12 fällt festes Natriumferrat aus, das jedoch wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht isoliert werden kann.

Versuch mit Glykokoll.

Da die Ferrate in alkalischer Lösung angewandt werden, so liefern 2 Mole Ferrat 1½ Mole Sauerstoff.

Zu 0,5 g Glykokoll (0,075 Mol), das in 25 ccm Wasser gelöst wurde, gab man allmählich 100 ccm 0,1 molarer, stark alkalischer Natriumferratlösung hinzu. Die Ferratlösung entfärbte sich sofort. Nach beendeter Reaktion filtrierte man vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab. Der Eisenhydroxyd-Niederschlag wurde darauf mit Sodalösung ausgekocht, und die vereinigten Filtrate dann im Vakuum eingeengt. Die eingeengte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt. Dabei fielen 270 mg Calciummoxalat aus. Ausbeute = 38%.

Versuche mit Piperidin.

Piperidin wird je nach Alkalität der Lösung verschieden schnell angegriffen. Um eine geregelte Oxydation durchführen zu können, arbeitet man am besten in Lösung, die 30% KOH enthalten.

Man löste 2,5 ccm Piperidin in 200 ccm 30%igem KOH. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und sodann eine eiskalte Lösung von 20 g Kaliumferrat in 30%iger Kalilauge hinzugetropft. (3 Mole Sauerstoff auf 1 Mol Piperidin). Nach Entfärbung der Lösung filtrierte man vom Eisenhydroxyd ab und dampfte das angesäuerte Filtrat im Vakumm ein. Der Rückstand, der zum größten Teil aus Kaliumchlorid bestand, wurde im Soxhlet mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein sauer reagierender Stoff zurück, der sich als Glutarsäure erwies. (Schmp. und Misch-Schmp. 97,5°). Im Ganzen erhielt man 310 mg Glutarsäure, was einer Ausbeute von 11% entspricht.

Mit hypochlorithaltigen Ferratlösungen ist, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, die Oxydation nicht durchführbar.

Acetophenon-Versuch.

Zu einer turbinierten Suspension von 1,5 g Acetophenon in 200 ccm Wasser tropfte man eine Lösung von 20 g KOH und 10 g Kaliumferrat in 600 ccm Wasser. Die Reaktion verläuft langsam, sodaß sich die zugesetzte Ferratlösung schon von selbst teilweise zersetzt. Nach der Entfärbung wurde vom Eisenhydroxyd abfiltriert und die Lösung zunächst alkalisch ausgeäthert, um unumgesetztes Acetophenon zu entfernen. Man erhielt so 0,5 g Acetophenon zurück. Die Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 800 mg Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 121°.

Bringt man das unumgesetzte Acetophenon in Abzug, so kommt man auf eine Ausbeute von 80%.

Versuch mit Anthranilsäure.

Es wurden 1,3 g Anthranilsäure in 25 ccm 30%iger Kaliumhydroxydlösung aufgelöst. Unter Rühren wurde die Lösung von 15 g Kaliumferrat,

das in 200 ccm 30%igem KOH gelöst war, hinzugetropft. Nach der Entfärbung wurde abfiltriert. Das tiefbraune Filtrat wurde mit HCl angesäuert, wobei sich durch kohlige Produkte verunreinigte Anthranilsäure ausschied. Nach dem Abfiltrieren der Anthranilsäure wurde im Vakuum eingeengt. Versetzte man die so erhaltene Lösung mit Natriumacetat und Calciumchlorid, so bildete sich ein geringer Niederschlag von Calciumoxalat.

Auf den negativen Verlauf der Oxydationsversuche beim Toluol und Anilin wurde bereits im theoretischen Teil eingegangen. —

II. Reduktion von Bromketonen und verwandter Stoffe durch Bromwasserstoffsäure.

A. Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, daß die von Berthelot als Reduktionsmittel eingeführte Jodwasserstoffsäure besonders in Verbindung mit rotem Phosphor über beträchtliche Reduktionswirkungen verfügt. Über das Reduktionsvermögen der Bromwasserstoffsäure herrscht dagegen wenig Klarheit. Es war lediglich die Reduktionswirkung gegenüber Stoffen mit fast ausgeprägtem Oxydationscharakter bekannt. So entsteht z. B. aus Chinon und Bromwasserstoffsäure 2,5 Bromhydrochinon, aus Bromanil Tetrabromhydrochinon [1]).

Eigentliche Reduktionen sind nur bei Nitroanthrachinonen, bei Sulfinsäuren, Sulfoxyden und beim α-Brom-β-naphtol ausgeführt worden. Nitroanthrachinone gehen dabei in Aminoanthrachinone über. — So entsteht z. B. aus 1-Nitroanthrachinon 1-Amino-2-bromanthrachinon [2]). Die Sulfinsäuren gehen in Verbindungen vom Typus RSBr über, ebenso die Sulfoxyde. Die Reduktion wird durch Bromwasserstoff-Eisessig erreicht. Bei Gegenwart von Natriumsulfit entstehen Disulfide. Sulfonsäuren sollen mit Bromwasserstoff-Eisessig nicht reagieren, ebensowenig die Sulfone [3]).

Fries und Schimmelschmidt [4]) gelang es auch α-Brom-β-Naphtol durch Eisessig-HBr zum β-Naphtol zu reduzieren. Dies war jedoch nur bei Gegenwart ausgesprochener Reduktionsmittel wie HJ oder $SnCl_2$ durchführbar. Die Wirkung dieser Reduktionsmittel soll hierbei in der Entfernung des entstehenden Brom bestehen.

Es zeigte sich nun, daß Bromwasserstoff nicht so stark reduziert wie Jodwasserstoff, aber doch über stärkere Reduktionswirkungen verfügt, als man aus seiner Mittelstellung zwischen HCl und HJ schließen durfte. So erwies sich beispielsweise, daß gewisse Bromketone leicht durch HBr reduziert werden. Darin liegt auch der Grund für die unsicheren Werte der indirekten Enoltitration von K. H. Meyer [5]) gegenüber den prä-

[1]) Sarauw, A. **209**, 125 (1881).
[2]) Höchst. Farbwerke, DRP 128 845 (1902).
[3]) Fries, Schürmann, B. **47**, 1195 (1914), Fries, Vogt A. **381**, 313 (1911), B. **44**, 756 (1911).
[4]) Fries, Schimmelschmidt, A. **484**, 245 und zw. 254 (1930).
[5]) K. H. Meyer, B. **44**, 2718 (1911).

zisen Werten der direkten Enoltitration. Bei der indirekten Enolbestimmung arbeitet man ja derart, daß man das Enol mit Brom behandelt, überschüssiges Brom durch Naphtol abfängt und sodann das aus dem Enol entstandene Bromketon mit KJ reduziert. Das hierbei sich bildende Jod wird schließlich mit n/10 Thiosulfat titriert.

Die Nichtreduzierbarkeit der sich bildenden Bromketone durch HBr ist nun jedoch, wie schon F j ä d e r [6]) aufzeigt, ein Postulat der indirekten Enoltitration. Da nun in manchen Fällen Bromketone durch HBr ohne Schwierigkeit reduziert werden, so sind die ungenauen Ergebnisse der indirekten Enoltitration verständlich.

Der erste, der auf die Möglichkeit der Reduzierbarkeit von Bromketonen durch HBr hinweist, war der finnische Forscher Tauno F j ä d e r [6]). Er kam zu dieser Beobachtung durch die Thiosulfattitration von Dibrommethon (1,1 — Dimethylcyclohexan — 4,4 dibrom — 3,5 — dion) bei der indirekten Enoltitration.

Was nun den Mechanismus der Reduktion von Bromketonen durch Bromwasserstoff anbetrifft, so ist dazu folgendes zu sagen:

Wie L a p w o r t h [7]) zeigen konnte, handelt es sich bei der Bromierung von Ketonen um eine pseudo-monomolekulare Reaktion, und zwar deshalb, weil nur der Vorgang gemessen werden kann, der in der Ausbildung der Enolform besteht, während die Aufnahme des Broms sehr rasch erfolgt.

$$CH_3\,CO\,CH_3 \rightarrow CH_3\,\underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3\,\underset{\underset{OH}{|}}{CBr}{-}CH_2\,Br$$

$$\xrightarrow{-H\,Br} CH_3\,CO\,CH_2Br$$

Dieser Reaktionsmechanismus kann natürlich die Möglichkeit einer unmittelbaren Substitution nicht ausschließen. So ist z. B. von H. L e u c h s [8]) am Beispiel des (+) — β — (Benzyl-o-carbonsäure) -hydrindons gezeigt worden, daß beim Bromieren des α-ständigen aktiven C-Atoms die optische Aktivität erhalten bleibt, was nur durch die Annahme der direkten Substitution erklärlich ist. — Für die meisten Halogenierungen von Ketonen ist jedoch die Annahme der primären Ausbildung einer Enolform plausibler. — Ob man hingegen letzterwähnten Reaktionsmechanismus auch auf die Hell-Volhardsche Reaktion übertragen darf, ist fraglich [9]). Da nun die Bromierung von Ketonen über die Enolform geht, ist es verständlich, auch die Entbromierung durch HBr über diese Form gehen zu lassen. Wir haben dann nachstehendes Reaktionsbild:

---

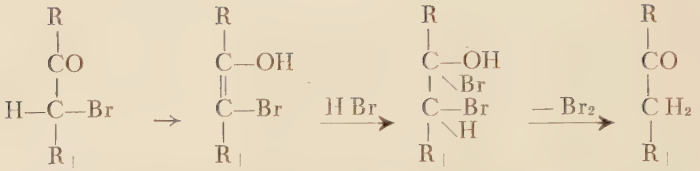
[6]) T. Fjäder, Suomen Kemistilehti **6**, 60/62 (1933). Ref. C. (1933) II, 51/52.

[6]) T. Fjäder, Suomen Kemistilehti **6**, 60/62 (1933). Ref. C. (1933) II, 51/52.

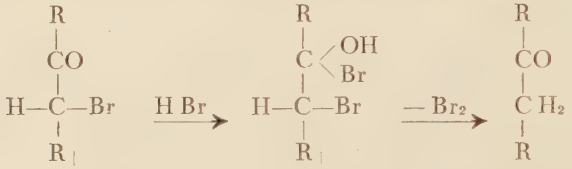
[7]) Lapworth, Soc. **85**, 30 (1904).

[8]) H. Leuchs, B. **46**, 2435 (1913).

[9]) O. Aschan B. **47**, 954 (1912), K. H. Meyer B. **45**, 2864 (1912), Staudinger B. **46**, 1417 (1913), Kronstein, B. **54**, 1 (1921). —



Man könnte auch eine andere Formulierung erwägen, die in der Aufrichtung der CO-Doppelbindung durch HBr besteht:



Für die Reduktion von α-Brom-β-naphtol kommt nur die zuerst angeführte Reaktion in Betracht.

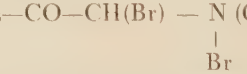
Es handelt sich demnach bei der Bromierung von Ketonen um ein Gleichgewicht im Sinne

$$R.CO.CH_3 + Br_2 \rightleftarrows R.CO.CH_2\,Br + HBr.$$

Nur bei möglichst vollständigem Entfernen von Bromwasserstoff kann dieses Gleichgewicht gänzlich nach der Seite des Bromketons verschoben werden. Deshalb wurden viele Bromierungen in Gegenwart HBr-zerstörender Mittel ausgeführt [10]). —

Sinn und Zweck meiner Arbeit war es nun, die konstitutiven Bedingungen darzulegen, die eine Reduktionswirkung des Bromwasserstoffs auf Bromketone eintreten lassen und zudem etwa andere Reduktionen des HBr aufzuweisen. — Als Kriterium für die eintretende Reduktion diente die Entwicklung von freiem Brom. Oft kann dieses Brom jedoch nicht frei austreten, weil es wieder sekundär verbraucht wird. Es zeigte sich auch, daß im allgemeinen diejenigen Bromketone reduzierbar sind, die aus einer Lösung von KJ in Eisessig oder Aceton ohne Zusatz von Mineralsäuren Jod freimachen (in der Kälte). Die Parallelität dieser Vorgänge zeigte sich auch darin, daß man aus der Intensität der Jodabscheidung auf die Leichtigkeit der Reduktion dieser Verbindung durch HBr schließen kann.

Zuerst wurde die Reduktionswirkung des HBr auf Bromketone beim (Brom-phenacyl)-pyridiniumbromid nachgewiesen [11]):



wird im Folgenden als Bromid II bezeichnet.

Erhitzt man dieses Pyridiniumsalz mit wässriger HBr, so setzt sofort eine lebhafte Bromentwicklung ein und das Bromid II wird zum Phena-

---

[10]) R. L. Datta Am. Soc. **38**, 2545 (1916); A. Leulier, Bl. (4) **41**, 1362 (1927).

[11]) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von F. Kröhnke.

cylpyridiniumbromid C_6H_5—CO—CH_2 — $N(C_5H_5)$ Br (Bromid I) reduziert. Es erwies sich, daß diese Reaktion schon mit n-Bromwasserstoffsäure ausgeführt werden kann. Läßt man z. B. Bromid II einige Stunden in n-HBr bei 40° stehen, so ist bereits Bromid I durch die äußerst empfindliche Reaktion mit Pikrylchlorid nachweisbar [12]). Dadurch wird verständlich, daß man bei der Darstellung von Bromid II für möglichst vollständiges Fortkochen des sich bildenden Bromwasserstoffes sorgen muß [13]).

Die Reduktionswirkung des HBr setzt schon in der Kälte in vollem Umfange ein, wie Versuche mit Eisessig-HBr zeigten. Hierbei wurde das Bromid II in Eisessig-HBr (33%) gelöst und nach dem Auflösen das Reaktionsprodukt mit Äther gefällt. Dabei fiel nicht das freie Bromid I aus, sondern eine HBr-Anlagerungsverbindung. Der HBr hat hierbei die C = O-Gruppe des Bromid I aufgerichtet zu:

$$C_6H_5 . \overset{OH\ \ Br}{\diagdown\!\diagup} C . CH_2\ N . (C_5H_5)\ Br$$

Diese Verbindung konnte auch aus Bromid I und Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt werden. Sie ist sehr unbeständig und geht langsam unter HBr-Abspaltung in Bromid I über. Verbindungen dieses Typus sind auch beobachtet worden von Wislicenus bei der Dibrombrenztraubensäure [14]), ferner durch Hahn beim Acetobromveratron [15]).

Um die erwähnte Anlagerungsverbindung von HBr und Bromid I durch Acetylierung der OH-Gruppe zu stabilisieren, wurde die Reduktion durch Bromwasserstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid durchgeführt. Statt der zu erwartenden Acetylverbindung resultierte jedoch ein anormales Perbromid des Bromid I von der Formel

$$C_6H_5—CO—CH_2—N(C_5H_5)\ [16]).$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Br\ \ldots\ Br$$

Zur Erklärung dieses völlig unerwarteten Reaktionsverlaufes und zur Darlegung der Wirkungsweise des Essigsäureanhydrids wurde zunächst gezeigt, daß beim Ersatz von Essigsäureanhydrid durch Propionsäureanhydrid das gleiche Reaktionsprodukt auftritt. Daß die Wirkung des Essigsäureanhydrids nur auf einer Verdünnung des Bromwasserstoff-Eisessigs beruhen könnte, war deshalb unwahrscheinlich, weil beim Ersatz von Essigsäureanhydrid durch Eisessig der obige Effekt nicht erzielt werden konnte. Auch die entwässernde Wirkung des Essigsäureanhydrids kann den Reaktionsverlauf nicht bedingen, da die Reaktion unabhängig vom Wassergehalt des Eisessigs ist. Ferner konnte durch Zugabe von Acetylbromid, das ja gleichfalls als Entwässerungsmittel wirkt, kein Perbromid erhalten werden. Es zeigte sich aber bald, daß die Menge des Bromwasserstoffs für den Verlauf der Reaktion sehr wesentlich ist. Nimmt man weniger Eisessig-HBr, so erhält man Gemische von Bromid

[12]) F. Kröhnke B. **68,** 1177, und zw. 1185 (1935).
[13]) F. Kröhnke B. **66,** 1389 (1933).
[14]) Wislicenus, A. **148,** 208 (1868).
[15]) F. L. Hahn, B. **44,** 1532 (1911).
[16]) Perbromid C von F. Kröhnke, B. **66,** 1388 (1933).

I-HBr und Perbromid des Bromid I. Bei noch weniger Eisessig-HBr erhält man schließlich reines Perbromid, wie bei dem Versuch mit großer Menge Eisessig-HBr und Essigsäureanhydrid.

Die Wirkung des Essigsäureanhydrids beruht demnach auf einer Verminderung der Bromwasserstoffkonzentration. Der Bromwasserstoff reagiert ja mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylbromid und Essigsäure. —

Die Frage war nun, wo verbleibt bei den Versuchen mit vielem Bromwasserstoff, die ohne Essigsäureanhydrid angesetzt wurden, das bei der Reaktion sich bildende Brom, welches bei den Versuchen mit Anhydrid als Perbromid erscheint? — Daß dieses Brom etwa sekundär auf Bromid I einwirkt, im Sinne einer Parabromierung des Benzolkerns oder daß Brom mit Phenylglyoxal reagiert hat, schließen die Ausbeuten an Bromid I aus. Phenylglyoxal könnte sich durch Hydrolyse des Bromid II bilden [17]. Brom muß deshalb mit dem Eisessig reagiert haben. Wie man sich überzeugen kann, wird eine Bromeisessiglösung durch Zusatz von Eisessig-HBr stärker aufgehellt, als durch Zugabe des gleichen Volumens Eisessig.

Brom reagiert mit Eisessigbromwasserstoff unter Bildung einer Anlagerungsverbindung der Formel

$$[CH_3COOH + Br_2]\ 4 \cdot HBr$$ [18].

Ferner entsteht ja aus Eisessig-Chlorwasserstoff und Brom die Bromessigsäure [19]. Es liegt folglich eine Aktivierung der Essigsäure durch den Bromwasserstoff vor, etwa durch Enolisierung der Essigsäure. Daß Halogenwasserstoff die Enolisation verstärkt, wurde auch von K. H. Meyer [20] beobachtet, allerdings in nicht dissoziierenden Medien.

Wird nun die Menge des Bromwasserstoffs herabgesetzt durch Zugabe von Essigsäureanhydrid, so reicht die Bromwasserstoffmenge zunächst noch hin, um Bromid II zu Bromid I zu reduzieren, aber sie vermag die Essigsäure nicht mehr zu aktivieren. Das bei der Reduktion entstandene Brom reagiert aus diesem Grunde mit Bromid I unter Bildung des Perbromids.

Die etwa noch mögliche Erklärung, daß das Perbromid durch überschüssigen Bromwasserstoff reduziert wird, und deshalb nur bei geringen Konzentrationen von HBr entstehen kann, ist deswegen hinfällig, weil das Perbromid gegen HBr-Eisessig völlig resistent ist. Es ist nunmehr erklärlich, daß, falls man sehr große Mengen von Essigsäureanhydrid zusetzt, die Bromwasserstoffmenge derart gering wird, daß auch die Reduktion von Bromid II zu Bromid I unterbleibt.

Nach dem bisher Dargelegten kann für die Reduktion von Bromid II zu Bromid I folgendes Reaktionsschema aufgestellt werden:

A 1.) $$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}(Br)\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}}(C_5H_5) + HBr \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}}(C_5H_5) + Br_2$$

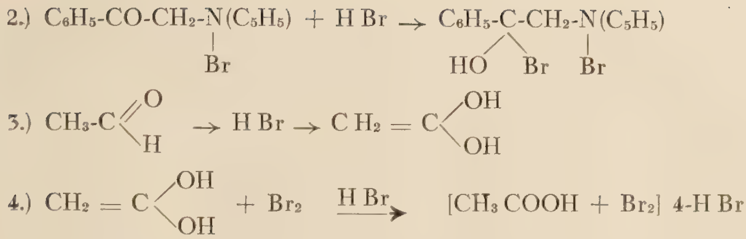
---

[17]) F. Kröhnke, B. 66, 1390 (1933).

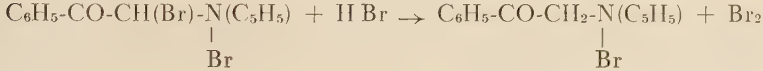
[18]) Steiner, B. 7, 184 (1874); Hell, B. 11, 244 (1878); Ward, Ref. C. 1922 III, 610.

[19]) Lapworth, Soc. 85, 41 (1904).

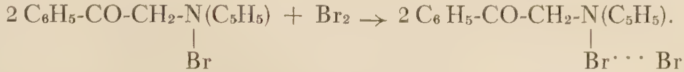
[20]) K. H. Meyer, A. 380, 212 (1911). —



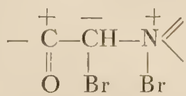
B Mit Essigsäureanhydrid:

1.) 

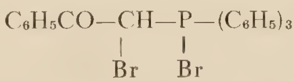
2.) $(CH_3CO)_2O + HBr \rightarrow CH_3\text{-}CO\,Br + CH_3\text{-}COOH$

3.) 

Im Bromid II sitzt das Brom an einer reaktiven Methylengruppe. Die Reaktionsfähigkeit dieser Methylengruppe ergibt sich z. B. aus den Kondensationen von Bromid I mit Aldehyden [21]). Die leichte Reduzierbarkeit des Bromid II durch HBr läßt sich auch dadurch erklären, daß das C-Atom, welches das Brom trägt, von den benachbarten Gruppen negativ induziert wird. Dadurch wird die Abstoßung des ebenfalls negativen Broms erleichtert.



Als weiteres Beispiel für die Reduktionswirkung der HBr auf Bromketone wurde das Triphenyl-ω bromphenacyl-phosphoniumbromid genommen.



wird als Bromid P II bezeichnet. Es läßt sich leicht durch Bromieren des Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid [22]) (Bromid P I) darstellen. In der Kälte entsteht zunächst ein Perbromid des Bromid P I, das aber beim Kochen in Eisessig unter HBr-Entwicklung in das Bromid P II übergeht. Kocht man Bromid P II mit wässeriger HBr, so entwickelt sich wenig Brom. Beim Abkühlen entstehen gelbe Krystalle eines Perbromids von Bromid I. Dieses Perbromid ist jedoch nicht identisch mit dem, welches bei der Darstellung von Bromid P II zwischendurch entstand. Erhitzt man das beim Erwärmen von Bromid P II mit Bromwasserstoff gebildete

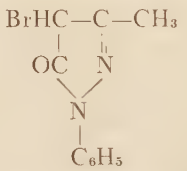
---

21) F. Kröhnke, B. 67, 656 (1934).
22) F. Kröhnke, B. 68, 1177 und zwar 1195 (1935).

Perbromid mit Aceton, so erhält man Bromid P I. Das Brom des Perbromids wird vom Aceton unter Bildung von Bromaceton verbraucht, welches an seinem stechenden Geruch erkennbar ist. Führt man die Reduktion des Bromid P II in Eisessig-HBr durch, so erhält man ebenfalls ein Perbromid von Bromid P I, welches identisch ist mit dem bei der Darstellung von Bromid P II beobachteten. Es ist im Gegensatz zum vorerwähnten Perbromid leicht in Bromid P I zu verwandeln; zu diesem Zwecke braucht man es nur zu erwärmen. Der Unterschied zwischen den beiden Perbromiden besteht im unterschiedlichen Gehalt an Brom.

Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid enthält ebenfalls eine reaktive Methylengruppe, die negativ induziert wird, mit dem Unterschiede, daß hier an Stelle des quarternären Stickstoffs des Bromid I der quarternäre Phosphor steht. Die Reduktion des Bromid P II ist demnach durch HBr möglich, weil das Brom in dieser reaktiven Methylengruppe sich befindet.

Im Verfolg der Untersuchungen über das Reduktionsvermögen der HBr wurde ferner das 1-Phenyl-3-methyl-4 brom-pyrazolon-5 gewählt.



Brompyrazolon I.

Hier ist das C-Atom, welches das Brom trägt, einer C=O-Gruppe benachbart, die mit tertiärem Stickstoff lactamartig verestert ist. Auf der anderen Seite des bromtragenden C-Atoms liegt eine C-N-Doppelbindung.

Brompyrazolon I wurde von Knorr[23]) dargestellt. Seine Angaben sind jedoch zum Teil unrichtig. So ist z. B. der Schmelzpunkt dieses Stoffes um 10° zu hoch angegeben. Ferner verwandelt sich Brompyrazolon I beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht in Pyrazolblau um, sondern ist im Gegenteil sehr beständig. Die von Knorr erwähnte Umwandlung in Pyrazolblau erfolgt erst beim vollständigen Eindampfen der alkoholischen Lösung.

Erhitzt man Brompyrazolon I mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so entwickelt sich beim kurzen Erhitzen kein Brom. Beim Abkühlen fallen Krystalle des Hydrobromids von Brompyrazolon I aus.

Von solchen Salzen ist beim 1 Phenyl-3 Methyl-5-Pyrazolon lediglich das Hydrochlorid bekannt[24]). Aber auch dessen Hydrobromid ist leicht darzustellen. Das Hydrobromid des Brompyrazolon I gibt beim Behandeln mit Wasser sofort seinen Bromwasserstoff ab. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht wiederum das freie Brompyrazolon I. —

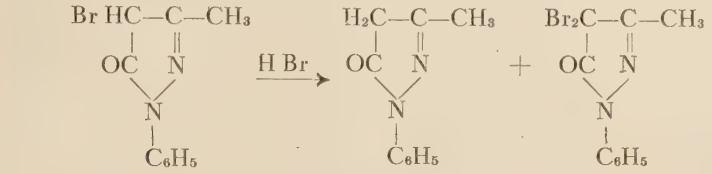
Beim längeren Erhitzen von Brompyrazolon I in wässriger HBr entwickelte sich Brom. Nach ½-stündigem Kochen hatten sich aus 1 g Brompyrazolon I 110 mg Brom entwickelt. Dies stellt nur ⅙ der theoretisch möglichen Brommenge dar. Ließ man nun abkühlen, so zeigte sich, daß ein Gemisch von 1 Phenyl-3-methyl-5 pyrazolon, 1-p-Bromphenyl- 3 me-

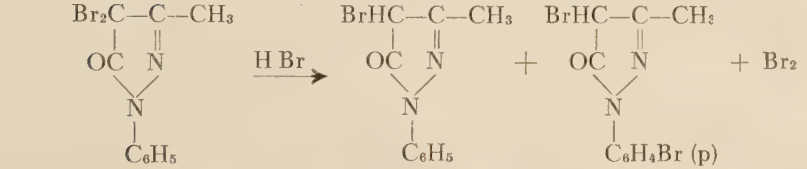
[23]) Knorr, A. 238, 177 (1887).
[24]) Knorr, A. 238, 152 (1887).

thyl- 4 brom -pyrazolon-5 und unverändertem Ausgangsstoff entstanden war. Die Formel des 1-p-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-5 (p-Brompyrazolon) konnte durch Synthese sichergestellt werden.

Es liegt also hier eine Disproportionierung des Brompyrazolons I unter dem Einfluß der HBr vor. Wie Versuche in Eisessig-HBr — in der Kälte ausgeführt — zeigten, entsteht primär 1 Phenyl-3-methyl-pyrazolon 5 und 1-Phenyl-3-methyl-4, 4-dibrom-pyrazolon 5 (Brompyrazolon II). Brompyrazolon II erleidet indessen beim Kochen mit wässeriger HBr eine Umwandlung in p-Brompyrazolon und Brompyrazolon I.

Der Reaktionsverlauf bietet demnach folgendes Bild:





Es muß im übrigen noch darauf verwiesen werden, daß die Angaben Knorrs in Bezug auf das Brompyrazolon II ebenfalls nur zum Teil richtig sind. So verwandelt sich dieser Körper, entgegen den Darlegungen Knorrs [23]), beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in Pyrazolblau. Beim Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure gibt Brompyrazolon II reichlich Brom ab, und es entsteht, wie schon oben erwähnt, neben Brompyrazolon I Para-Brompyrazolon.

Eine ähnliche Dismutation von Bromketonen, wie beim Brompyrazolon I, wurde von F l a t o w [25]) beim 2-Brom-1,3-diketo-hydrinden beobachtet. Dieses dismutiert schon beim Kochen mit Wasser in 1,3-Diketohydrinden und 2,2-Dibrom-1,3-diketo-hydrinden.

Es wurde deshalb versucht, Dibromdiketo-hydrinden mit HBr zu reduzieren. Es löst sich jedoch kaum in wässriger HBr, sodaß nur geringe Bromentwicklung auftritt. (Bromnachweis mit Fluoresceinpapier).

Da beim Brompyrazolon I ein Ringlactam vorliegt, so wurde versucht, es durch ein solches mit offener Kette zu ersetzten. Als Beispiel wurde das Brompropioanilid verwendet. Beim kurzen Erhitzen mit wässriger HBr trat keine Reduktion ein, und bei längerem Erhitzen wurde das „Lactam" lediglich gespalten.

Im Brom-phenacylpyridiniumbromid saß das Brom an einem reaktiven C-Atom. Deshalb wurde als nächstes Beispiel die Dibrommalonsäure gewählt, in welcher das Brom ja auch in einer äußerst reaktiven Methylengruppe enthalten ist.

---

[23]) Knorr, A. **238**, 177 (1887).
[25]) Flatow, B. **34**, 2145 (1901).

Dibrommalonsäure spaltet beim Erhitzen mit wässriger HBr reichlich Brom ab. Allerdings wird nicht alles Brom abgespalten, da gleichzeitig Zersetzung unter Entwicklung von CO_2 eintritt. Die Monobrommalonsäure ist noch empfindlicher, so daß beim Kochen mit wässriger HBr nur Zersetzung eintritt. Die Reduktion kann aber erreicht werden in Eisessig-HBr, unter Zugabe von β-Naphtol als Acceptor. Man erhält so alles Brom der Monobrommalonsäure als α-Brom-β-naphtol.

Die von den beiden Ketogruppen der 1,3 Diketone eingeschlossene Methylengruppe ist bekanntlich äußerst reaktiv. Es lag demnach nahe, Bromderivate von 1,3-Diketonen, bei denen Brom in der reaktiven Methylengruppe sitzt, auf ihr Verhalten gegenüber der HBr zu prüfen. Wie zu erwarten war, ist aus ihnen das Brom mitteis der HBr leicht zu entfernen. So gibt z. B. Dibenzoylbrommetan beim Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure Brom ab. Näher untersucht wurde die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf 3-Brombenzoylaceton.

Dargestellt wurde es durch Bromieren von Benzoylaceton mit Natriumhypobromit. Dabei wurde das 3-Brombenzoylaceton als Öl erhalten. Bei dem Versuch, es durch Vacuumdestillation zu reinigen, zersetzte es sich unter Ausstoßen von HBr-Nebeln. Das zurückbleibende Zersetzungsprodukt gab beim Behandeln mit Wasser diesem eine äußerst intensive Gelb-Grün-Fluorescenz. Da das 3-Brombenzoylaceton sich nicht durch Destillation reinigen ließ, wurde es durch Umsatz mit Pyridin identifiziert. Dabei entstand nicht das zu erwartende Enolbetain [26], der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,CO\,.\,C\;:\;C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad C_5H_5N + O- \end{array}$$

sondern die Acetylgruppe war schon abgespalten und man erhielt somit Phenacyl-pyridiniumbromid. Daß hier die Acetylgruppe abgespalten wurde und nicht die Benzoylgruppe, ist insofern verständlich, als ja z. B. bei der Säurespaltung acylierter Acetessigester im Allgemeinen die Acetylgruppe abgespalten wird und die schwerere Säuregruppe im Molekül verbleibt. Neben Phenacyl-pyridiniumbromid wurde bei dieser Umsetzung von 3-Brombenzoylaceton mit Pyridin noch eine geringe Menge von Methylen [bis -pyridiniumbromid] [27] nachgewiesen. Das weist auf die Tatsache hin, daß bei der Darstellung von 3-Brombenzoylaceton auch 3,3-Dibrombenzoylaceton entstanden ist, obwohl sogar mit Unterschuß von Brom gearbeitet wurde.

Löst man 3-Brombenzoylaceton in Eisessig-HBr auf, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Allmählich jedoch hellt die Farbe wieder auf, um dann bei längerem Stehen schließlich wieder dunkler zu werden, was auf eine sekundäre Reaktion zurückzuführen ist. Gießt man nun obige Lösung in Wasser ein, so erhält man ein bromhaltiges Öl, welches aber nicht mit 3-Brombenzoylaceton identisch ist. Der aus 3-Brombenzoylaceton mit HBr entstandene Körper wurde zur Identifizierung gleichfalls mit Pyridin umgesetzt. Daraus ergab sich, daß 1-Brombenzoylaceton ent-

---

[26]) F. Kröhnke, B **68**, 1177, u. zw. 1186 (1935).

[27]) F. Kröhnke B **66** 1386 u. zw. 1391 (1933).

standen war. Dem mit Pyridin erhaltenen Salz kommt nämlich folgende Formel zu:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . N (C_5H_5) . Br.$$

DieseVerbindung kann sich nur aus 1-Brombenzoylaceton gebildet haben. Die Formel wurde bewiesen durch Verbrennung und Säurespaltung mit NaOH [28]). Dabei erhielt man, wie zu erwarten ist, Methylpyridiniumbromid, Essigsäure und Benzoesäure.

Der Mechanismus der Umlagerung von 3- in 1-Brombenzoylaceton ist leicht verständlich. Das Brom, welches in der reaktiven Methylengruppe des 3-Brombenzoylaceton sitzt, wird durch Bromwasserstoffsäure leicht reduziert. Dabei freiwerdendes Brom wirkt dann sekundär auf Benzoylaceton ein unter Bildung von 1-Brombenzoylaceton. Aus dieser Verbindung kann HBr das Brom nicht entfernen, wie die später angeführten Untersuchungen an reinen Bromketonen zeigen werden.

Die Umlagerung von 3-Brombenzoylaceton in 1-Brombenzoylaceton, die unter dem Einfluß von HBr stattgefunden hat, ist demnach als eine indirekte Bromierung zu deuten. Dafür spricht auch, daß bei der Umlagerung eine Bromwolke auftrat, die dann wieder infolge eintretender Sekundär-Bromierung verschwand.

Mit den bei der Umlagerung von 3- in 1-Brombenzoylaceton gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich auch für eine ähnliche Umlagerung eine einfache Erklärung, die bis jetzt gefehlt hat. Es ist dies die Umwandlung von α-Brom in γ-Bromacetessigester, die, wie Hantzsch [29]) feststellte, ebenfalls durch HBr bedingt ist. Hantzsch nahm an, daß diese Reaktion intramolekular verläuft. — Eine in einem modernen Lehrbuch der organischen Chemie [30]) angeführte Erklärung für die Umlagerung von α- in γ-Bromacetessigester will diese Reaktion als Halogenwanderung am Allylsystem auffassen. Danach scheint es indessen unverständlich, daß dieselbe Reaktion beim α-Chloracetessigester nicht eintritt. Dagegen läßt sich diese Umlagerung leicht verstehen, wenn man in Betracht zieht, daß im α-Bromacetessigester das Brom an einem äußerst aktiven C-Atom sitzt und demnach leicht durch HBr entfernt wird. Das freie Brom wirkt dann wieder sekundär auf entstandenen Acetessigester unter Bildung des γ-Esters. In dieser Verbindung ist das Brom praktisch irreversibel gebunden. Eine Stütze für diese Auffassung des Reaktionsverlaufes ist, daß α-Chloracetessigester keine Umlagerung erleidet, denn HCl wirkt ja nicht reduzierend. — Für die Richtigkeit des dargetanen Reaktionsmechanismus spricht auch die Tatsache, daß bei direkter Bromierung von Acetessigester, jedenfalls wenn ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gearbeitet wird, γ-Bromacetessigester entsteht.

Was nun die Konstitution des durch unmittelbare Bromierung von Acetessigester erhaltenen Bromderivats anbetrifft, so bestand darüber lange Zeit große Unklarheit. Duisberg [31]), welcher den γ-Bromacetessigester zuerst darstellte, glaubte damit den α-Bromacetessigester er-

---

[28]) F. Kröhnke B. **66** 604 (1933),
[29]) Hantzsch, B. **27**, 355 und 3168 (1894).
[30]) Schlenk-Bergmann, S. 445.
[31]) C. Duisberg, B. **16**, 137 (1883).

halten zu haben. Conrad und Guthzeit[32]) faßten ihn hingegen richtig als γ-Bromacetessigester auf. Inzwischen wurde der eigentliche α-Bromacetessigester von Schönbrodt[33]) durch Bromieren von Kupferacetessigester erhalten. Er hielt ihn aber irrtümlich für identisch mit dem durch Bromieren von Acetessigester sich ergebenden γ-Bromacetessigester.

Hantzsch konnte dann endgültig aufzeigen, daß bei direkter Bromierung von Acetessigster die γ-Verbindung entsteht, bei der direkten Chlorierung jedoch der α-Chloracetessigester.

Diese Feststellungen von Hantzsch sind dahingehend zu ergänzen, daß auch bei direkter Bromierung zunächst α-Bromacetessigester entsteht, der jedoch, wenn man es zur Bildung größerer HBr-Mengen kommen läßt, in den γ-Bromacetessigester umgelagert wird. So konnte Conrad und Schmidt[34]) durch unmittelbares Bromieren von Acetessigester in Eiswasser den α-Bromacetessigester erhalten. Dadurch, daß hier im heterogenen System gearbeitet wurde, konnte die reduzierende Wirkung der Bromwasserstoffsäure verhindert werden. So hatte auch Hantzsch[29]) beobachtet, daß die Umlagerung von α- in γ-Bromacetessigester unter dem Einfluß von HBr in Gegenwart von Wasser verzögert wird.

Im engsten Zusammenhang mit der besprochenen Umlagerung des α-Bromacetessigester steht die analoge Umlagerung des α-Brommethylacetessigester[34]) durch HBr, ferner die durch Bromwasserstoffsäure erfolgende Umwandlung von 1-Acetyl-1-brom-bernsteinsäureester, sowie der entsprechenden Dibromdiacetylverbindung in die Bromacetylester der Formel $CH_2Br-CO-$[35]). Auch hier sitzt das Brom primär in einer sehr reaktiven Methylengruppe, wird deshalb durch HBr reduziert, und das dabei gebildete Brom bromiert dann derart, daß das Brom nur einer CO-Gruppe benachbart ist.

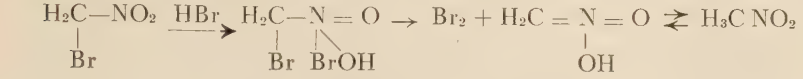
Zu erwähnen ist jedoch, daß auch bei Chlorketonen 1,3-Wanderung von Halogenen beobachtet worden ist. So erhielt zum Beispiel G. Richard[36]) beim Behandeln von 1-Chlor-1-phenylaceton mit Ätzkali Derivate, die sich nur vom 3-Chlor-1-phenylaceton ableiten können. Richard versuchte, diese Tatsache durch die Tautomerie der fraglichen Chlorketone zu erklären.

Eine Nitrogruppe erteilt der α-ständigen Methyl- oder Methylengruppe ebenfalls große Reaktionsfähigkeit. Es war daher anzunehmen, daß auch die Reduktion von α-Bromnitrokörpern durch HBr gelingen müßte. So zeigte sich, daß z. B. Bromnitromethan beim Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure Brom abgibt. Man erhielt bei der Reduktion von Bromnitromethan jedoch nicht das Nitromethan selber, sondern sogleich das Produkt der Einwirkung von HBr auf Nitromethan, das Hydroxylaminhydrobromid. (Über die Reaktionsweise von HCl und HBr

---

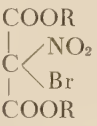
[32]) Conrad u. Guthzeit, B. **16**, 1533, (1883).
[33]) Schönbrodt, A. **253**, 168 (1889).
[34]) Conrad und Schmidt, B. **29**, 1046 (1896).
[35]) A. K. Macbeth u. Mitarbeiter, Soc. **121**, 2169 (1922); **127**, 1118 (1925).
[36]) G. Richard, C.r. **200**, 1944/6 (1935).

in Bezug auf Nitromethan siehe V. Meyer und Locher[37]). Da man ja die Bromierung von Nitroparaffinen über die aci-Form gehen läßt[38]), so wird auch die Entbromierung so zu formulieren sein. Der Reaktionsverlauf beinhaltet demnach folgende Vorgänge:



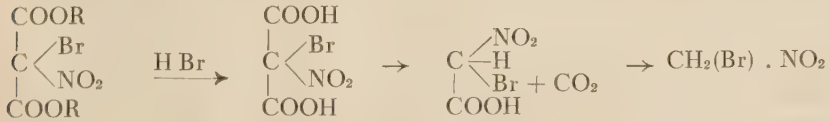
$$CH_3\,NO_2 + H_2O + HBr \rightarrow [NH_2\,OH]\,HBr + HCOOH.$$

Als zweiter Bromnitrokörper wurde der Bromnitromalonsäureester genommen. Für diese Verbindung gibt Willstätter[39]) auf Grund der Reaktion dieses Stoffes mit Ammoniak und Dimethylamin nicht eine normale Formel an, im Sinne von



sondern faßt sie als Ester der hypothetischen HOBr auf, was zu folgenden Formelbildern führt:

Schon K. H. Meyer[40]) wies darauf hin, daß die Unterschiede zwischen dem Bromnitromalonsäureester einerseits und den gewöhnlichen Nitroparaffinen andererseits mehr quantitativer Natur seien und nicht zum Aufstellen einer besonderen Formel berechtigen. Er erwähnte ferner, daß Bromnitromalonsäureester durch KJ reduzierbar sei, was ebenfalls für eine normale Formulierung des Bromesters spricht. — Auch wässrige Bromwasserstoffsäure ist in der Lage, unter Brom entwicklung den Bromnitromalonsäureester zu reduzieren. Es gelang aber nicht, den erwarteten Nitromalonsäureester zu fassen, sondern als Endprodukt entstand Hydroxylaminhydrobromid, wie bei der Reduktion von Bromnitromethan. Da während der Reaktion ein äußerst stechender, an Bromnitromethan erinnernder Geruch auftrat, so wird man annehmen dürfen, daß die Reaktion über Bromnitromethan als Zwischenstufe führt. Demnach wäre die Reduktion von Bromnitromalonsäureester wie folgt zu formulieren:



[37]) V. Meyer u. Locher, A. **180**, 164 (1875).
[38]) Aschan, B. **44**, 1913 (1912). —
[39]) Willstätter, B. **37**, 1575 (1904).
[40]) K. H. Meyer, B. **47**, 2378 (1914).

$$CH_2(Br)NO_2 \xrightarrow[H_2O]{HBr} [NH_2OH]HBr + Br_2 + HCOOH$$

Diese Formulierung soll jedoch nicht ausschließen, daß auch eine direkte Reduktion von Bromnitromalonsäureester zu Nitromalonsäure durch HBr bewirkt wird.

Nitromalonsäureester könnte ja dann ebenfalls nach obigem Formelbild in Hydroxylaminhydrobromid übergeführt werden. — Gegen die Formulierung des Bromnitromalonsäureesters als Ester der HOBr spricht auch noch die Nichtreduzierbarkeit dieses Esters durch wässrige Salzsäure. Der Ester der unterbromigen Säure müßte auch durch HCl reduzierbar sein.

Zu untersuchen war nun noch, ob auch die auflockernde Wirkung einer einzigen Carbonylgruppe hinreicht, um ein zu ihr α-ständiges Bromatom der Reduktion durch HBr zugänglich zu machen. Wie schon bei den durch HBr bewirkten Umlagerungsreaktionen von α- in γ-Bromacetessigester und von 3- in 1-Brombenzoylaceton erwähnt wurde, gelingt in diesem Falle die Reduktion nicht. Arbeitet man aber in Gegenwart eines Bromacceptors wie z. B. β-Naphtol, so gelingt auch hier glatte Reduktion. Zum Beispiel wird ω-Bromacetophenon schon in der Kälte durch HBr quantitativ reduziert, wenn man β-Naphtol zugibt.

Sind in α-Stellung zu einer C=O-Gruppe 2 Bromatome vorhanden, so bewirkt auch HBr allein schon geringe Reduktion. Dieser Fall liegt z. B. beim ω-Dibromacetophenon vor, das beim Erhitzen in wässriger HBr deutlich nachweisbare Brommengen abgibt.

Ähnlich wie bei der Carbonylgruppe liegen die Verhältnisse, wenn dem Brom eine Carboxylgruppe unmittelbar benachbart ist. Nur ist hierbei die Aktivierung noch schwächer, sodaß erst bei Anhäufung von 3-α-ständigen Bromatomen die Reduktion mit HBr ausführbar ist. (Tribromessigsäure).

Da Dibrombrenztraubensäure sehr leicht durch wässrige HBr unter Bromentwicklung reduziert wird, so scheint hier außer der α-ständigen Carbonylgruppe auch die β-ständige Carboxylgruppe die Reduktion zu ermöglichen.

Auch wenn Brom am Stickstoff sitzt, welcher von 2 Carbonylgruppen eingeschlossen ist, wird Brom durch HBr reduziert. Beispielsweise reduziert wässrige HBr N-Bromphtalimid schon in der Kälte.

Ferner wurde noch versucht, ob sich im Brombenzol das Brom durch o- und p-ständige NO_2-Gruppen so lockern läßt, daß es durch Bromwasserstoffsäure reduziert wird. Das gelang hingegen nicht.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß die Reduktion einer Brom-Verbindung durch Bromwasserstoffsäure in den Fällen möglich ist, wo das Brom an einem besonders reaktiven Kohlenstoffatom sitzt. Bei geringerer Aktivierung des bromtragenden C-Atoms kann die Reduktion dieser Verbindung durch HBr durch Bromhäufung am aktivierten C-Atom erreicht werden. Die Reduktion wird in diesen Fällen jedoch durch Zugabe eines Bromacceptors ebenfalls ermöglicht. —

B. Praktischer Teil.

Versuche mit ω-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid.

Die Darstellung von ω-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid (Bromid II) erfolgte nach F. Kröhnke [13]).

Versuch 1. 0,5 g Bromid II wurden in 10 ccm n-HBr suspendiert und 3 Stunden bei 40° stehen gelassen. Hierauf wurde abfiltriert und 0,1 ccm des Filtrats mit Pikrychloridchloroformlösung und verdünnter Kaliumcarbonatlösung geschüttelt. Die auftretende Violettfärbung deutet auf eine Konzentration von Phenacyl-pyridiniumbromid [13]) (Bromid I) von 1 : 200 000 hin [12]). Bromid II gibt keine Farbreaktion mit Pikrylbromid.

Versuch 2. 0,5 g Bromid II + 6 ccm n-HBr-Lösung wurden eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Unter Bromentwicklung trat Reduktion ein. Beim Abkühlen schied sich 200 mg Bromid II ab. F. P. 220°. Beim Konzentrieren des Filtrats erhielt man noch 150 mg Bromid I Schmz. 187°.

Versuch 3. 0,5 g Bromid II + 10 ccm Eisessig-HBr. 0,5 g Bromid II lösten sich im Laufe von 15 Min. in Eisessig-HBr (33%). Danach wurde mit Äther gefällt. Es fielen rechtwinklige, farblose, dünne Blättchen aus. Sie sind leicht in Wasser löslich, und färben sich beim Behandeln mit KOH gelb. An der Luft verlieren sie langsam HBr, und beim Kochen mit Alkohol oder Wasser gehen sie unter HBr-Abgabe ebenfalls in Bromid I über. Der Körper schmilzt bei 61,5°. Er färbt sich ferner beim schnellen Erhitzen violett. Es handelt sich um eine Anlagerungsverbindung von HBr an Bromid I. Sie kann auch erhalten werden aus Bromid I und Eisessig-HBr.

Versuch 4. 0,5 g Bromid I + Eisessig-HBr (33%). 0,5 g Bromid I wurden in 10 ccm Eisessig-HBr gelöst. Nach 20 Min. wurde mit Äther gefällt. Es erfolgte die Bildung von rechtwinkligen, dünnen Blättchen, die bei 61,5° schmolzen. Der Körper ist demnach identisch mit dem bei Versuch 3 erhaltenen.

Bromid I-HBr: Verlust bei 100°.

Auf 176 mg waren 35,4 mg Verlust, das ist 20%. Berechnet für Bromid I-HBr, ein Verlust von 22,5%. Der Körper, der nach dem Erhitzen verblieb, zeigte die Verbrennungswerte von Bromid I.

Versuch 5. 0,5 g Bromid II + 5 ccm Eisessig + 5 ccm Essigsäureanhydrid 10 ccm Eisessig-HBr. 0,5 g Bromid II wurden heiß gelöst in 5 ccm Eisessig und dann 5 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben.

Nach dem Abkühlen setzte man noch 10 ccm Eisessig-HBr hinzu. Die Flüssigkeit erwärmte sich hierbei stark. Nach 20 Min. wurde mit Äther gefällt. 400 mg goldgelbe Blättchen. Sie waren unlöslich in kaltem Wasser und gaben beim Erhitzen mit Aceton Bromaceton. Schmp. 155—157°. Durch Mischschmelzpunkt erwies es sich identisch mit Perbromid C von F. Kröhnke [16]). — Der gleiche Versuch wurde wiederholt, nur verwandte man an Stelle von Essigsäureanhydrid Propionsäureanhydrid. Man erhielt wiederum 410 mg goldgelbe Blättchen. Schmp. 155—157°.

---

[13]) F. Kröhnke, B. **66,** 1389 (1933).
[12]) F. Kröhnke, B. **68,** 1177, u. zw. 1185 (1935).
[16]) F. Kröhnke, B. **66,** 1388 (1933).

Versuch 6. 0,5 g Bromid II + 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 7,5 ccm Eisessig. 0.5 g Bromid II wurden in 10 ccm Eisessig-HBr gelöst. Dann wurden noch 7.5 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach 15 Min. fällte man mit Äther. 350 mg farblose Blättchen. Schmp. 61.5°. (Bromid I-HBr.).

Versuch 7. 0,5 g Bromid II + 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 0,01 ccm Wasser. Nach erfolgter Auflösung von Bromid II wurde mit Äther gefällt. 400 mg Bromid I-HBr. Auch bei Zugabe von 0.1 ccm Wasser erhielt man Bromid I-HBr.

Versuch 8. 0,5 g Bromid II + 10 ccm Eisessig-HBr + 7,5 ccm Eisessig + 2,5 ccm Acetylbromid. Beim Fällen mit Äther wurden 250 mg Bromid I-HBr erhalten.

Versuch 9. 0,5 g Bromid II + 5 ccm Eisessig-HBr. 0.5 g Bromid II lösten sich im Laufe von 20 Min. in 5 ccm Eisessig-HBr auf. Danach wurde mit Äther gefällt. Man erhielt ein Gemisch von Perbromid C und Bromid I. Das Perbromid C wurde hierauf durch kochendes Aceton zerstört. Man erhielt so 300 mg Bromid I. Schmp. 187°.

Versuch 10. 0,5 g Bromid II + 5 ccm Eisessig-HBr. Nach erfolgter Auflösung wurde mit Äther ausgefällt. Man erhielt so 410 mg reines Perbromid C.

Versuch 11. 0,5 g Bromid II + 5 ccm Eisessig-HBr + 7 ccm Eisessig. 0.5 g Bromid II wurde in 5 ccm Eisessig-HBr (33%) gelöst und noch 7 ccm Eisessig hinzugegeben. Nach 15 Min. mit Äther gefällt. 400 mg Perbromid C.

Versuch 12. 0,5 g Perbromid C + 10 ccm Eisessig-HBr (33%). 0.5 g Perbromid C wurden in 10 ccm Eisessig aufgelöst und 20 Min. stehen gelassen. Hierauf Äther hinzugefügt. Man erhielt 480 mg Perbromid C zurück.

Versuch 13. 0,5 g Bromid II + 4 ccm Eisessig-HBr + 5 ccm Eisessig + 5 ccm Essigsäureanhydrid. 0.5 g Bromid II wurden in 5 ccm Eisessig heiß gelöst und nach dem Abkühlen versetzt mit 4 ccm Eisessig-HBr und 5 ccm Essigsäureanhydrid. Es entstand von selbst ein Niederschlag von Bromid II. Kocht man diesen Ansatz jedoch 10 Min. am Rückflußkühler, so erhält man beim Fällen mit Äther 330 mg Bromid I. Schmp. 187°.

Versuche mit Triphenyl-ω-bromphenacyl-phosphoniumbromid.

Darstellung des Stoffes. 1.75 g Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid [22]) (Bromid PI) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und 0.77 g Brom als n-Lösung in Eisessig zugegeben. Es schieden sich sofort gelbe Krystalle eines Perbromids ab. Es wurde weiter erhitzt, bis die HBr-Entwicklung aufhörte. Beim Abkühlen fielen schwachgelbe Oktaeder aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 245° 245° schmolzen. Im Ganzen erhielt man 1.8 g.

Analyse: $C_{26}H_{21}OPBr_2$ (M.=540).

Kein Verlust bei 100°.

Ber. C=57.8; H=3.89.

Gef. C=57.6; H=4.10.

[22]) F. Kröhnke, B. **68**, 1177 u. zw. 1195.

Triphenyl-ω-bromphenacyl-phosphoniumbromid (Bromid PII) ist unlöslich in Wasser. Es gibt beim Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure wenig Brom ab (Nachweis mit Fluoresceinpapier).

Versuche: 1. 0,2 g Bromid PII wurden mit 10 ccm wässriger Bromwasserstofflösung (65%) 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei bildeten sich gelbe Nadeln, die bei 160° schmolzen. Beim Erhitzen mit Aceton ergab sich Bromaceton (Geruch), und es blieb ein weißer Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser (Nadeln) bei 273° schmolz. Er erwies sich durch Mischschmelzpunkt als mit Bromid PI identisch. — Die gelben Nadeln — bei 160° schmelzend — stellen ein Perbromid des Bromid PI dar.

2. 0,25 g Bromid PII wurden in 5 ccm Eisessig-HBr gelöst. Nach 20 Min. wurden durch Zugabe von Äther 200 mg prismatische Nadeln gefällt. Die gelben Nadeln schmolzen bei 273°. Bei ungefähr 170° trat Entfärbung ein. Erhitzte man mit Aceton, so bildete sich wiederum Bromaceton. — Es handelt sich bei diesem Stoff ebenfalls um ein Perbromid von Bromid PI, das jedoch im Gegensatz zu Erwähntem (Versuch 1) leicht Brom abgibt und deshalb z. B. den Schmelzpunkt von Bromid PI zeigt. Die Verbrennung deutet auf ein anomales Perbromid von Bromid PI hin (1 Atom Brom auf 1 Molekül Bromid PI).

Versuche mit 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-5.

Darstellung. Sie kann nach Knorr[23]) erfolgen. Indessen erhält man ein reineres Produkt, wenn wie folgt gearbeitet wird.

Löst man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 (Pyrazolon I) in Eisessig und gibt Brom in Eisessig gelöst hinzu, so verschwindet die Bromfarbe augenblicklich unter starker Erwärmung der Flüssigkeit. (Auf 1 Gewichtsteil Pyrazolon I kommt 1 Gewichtsteil Brom zur Anwendung). Beim Abkühlen der Lösung schieden sich blättchenförmige Aggregate ab. Sie schmolzen bei 186—187° unter Zersetzung und lassen sich aus Eisessig umkrystallisieren. Beim Behandeln mit Wasser oder Umkrystallisieren aus Alkohol gehen sie in 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-5 (Brompyrazolon I) über. Der bei 186—187° schmelzende Stoff stellt ein Hydrobromid des Brompyrazolon I dar (siehe Versuch 1).

Brompyrazolon I schmilzt bei 118—120° und krystallisiert in Oktaedern. Es läßt sich ohne Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisieren; die von Knorr erwähnte Umlagerung in Pyrazolblau erfolgt erst beim vollständigen Eindampfen der alkoholischen Lösung. Brompyrazolon I löst sich in Alkalien und Säuren, ist jedoch in Äther unlöslich.

Analyse: C_{10} H_9 ON_2 Br. (M=253).
Kein Verlust bei 100°.
Ber. C=47,45; H=4,03.
Gef. C=47,40; H=4,10.

Versuche. 1. Löst man Brompyrazolon I in wässriger 48%-iger Bromwasserstoffsäure heiß auf, und läßt abkühlen, so erhält man schmale domatische Prismen, die bei 186—187° schmelzen (Zersetzung). Beim Behan-

[23]) Knorr, A. 238, 177 (1887).

deln mit Wasser oder Umkrystallisieren aus Alkohol gehen sie in Brompyrazolon I über. Der Stoff ist identisch mit dem, der bei der Darstellung von Brompyrazolon I beobachtet wurde. Er stellt ein Hydrobromid des Brompyrazolon I dar.

Bromaufschluß: $C_{10}\ H_{10}\ ON_2\ Br_2$ (M. 334).
Kein Verlust bei 50°.
Ber. % Br.=47,8.
Gef. % Br.=47,52.

Hydrobromid des Pyrazolon I.

Löst man Pyrazolon I in heißer, wässriger Bromwasserstoffsäure (48%) bis zur Sättigung auf, so kommen beim Abkühlen Krystallnadeln, die bei 92° schmelzen. Beim Trocknen über P_2O_5 verlieren sie ein Molekül Wasser und schmelzen dann bei 170°.

Bromaufschluß: $C_{10}\ H_{11}\ ON_2\ Br$ (M. 255).
Ber. % Br.=31,4
Gef. % Br.=31,5.

2. Kocht man Brompyrazolon I mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so entwickelt sich nur wenig Brom. Das sich entwickelnde Brom wurde nach dem Passieren von 2 leeren Waschflaschen, die zum Zurückhalten von mitgerissener HBr oder Brompyrazolon I dienten, in KJ eingeleitet. Das sich ausscheidende Jod wurde darauf mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. Im Laufe einer halben Stunde hatten sich aus 1 g Brompyrazolon I 110 mg Brom entwickelt, das ist etwa 1/6 der theoretischen Menge.

3. 0.5 g Brompyrazolon I wurden mit 10 ccm wässriger Bromwasserstoffsäure (48%) gekocht und gleichzeitig ein CO_2-Strom durch die kochende Flüssigkeit geleitet. Nach 1/2-stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit bis auf 80° abgekühlt und noch 2 Stunden hindurch Kohlendioxyd eingeleitet, um die größte Menge des Bromwasserstoffs zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, wobei ein uneinheitlicher Stoff ausfiel. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen des Wassers erhielt man 20 mg Pyrazolon I. Schmp. und Mischschmelzpunkt 127°. Der im Wasser unlösliche Stoff wurde hierauf dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 80 mg eines bei 163—165° schmelzenden Stoffes. — Es handelt sich bei diesem Stoff um 1-p-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-5. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte noch 50 mg von Brompyrazolon I isoliert werden.

Analyse: $C_{10}\ H_8\ ON_2\ Br_2$ (M. 334)
Ber. C=36,2; H=2,39
Gef. C=36,2; H=2,41.

Die Formel des 1-p-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-5 (p-Brompyrazolon I) wurde außer mittels obiger Verbrennung auch durch Synthese sicher gestellt.

Darstellung von p-Brompyrazolon I.

1 g 1-p-Brom phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 [41]) wurde in 14 ccm Eisessig

[41]) M. Schwabe, B. 33, 2607 (1900).

heiß gelöst. Nach dem Abkühlen wurde allmählich 8,2 ccm einer normalen Bromlösung (in Eisessig) hinzugegeben. Es entstand ein krystalliner Niederschlag, der durch Zugabe von Wasser vervollständigt wurde. Man erhielt 1,2 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man bei 163—165° schmelzende Nadeln. Diese sind leicht in Alkalien und Säuren löslich. Beim Lösen in HBr erhielt man ein bei 181° schmelzendes Hydrobromid, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Behandeln mit Wasser wieder in p-Brompyrazolon I überging.

Die Identität des aus Brompyrazolon I und des auf synthetischen Wege erhaltenen p-Bromkyrazolons I wurde durch Mischschmelzpunkt erbracht.

4. 0,5 g Brompyrazolon I wurden in 10 ccm Eisessig-HBr (33%) gelöst. Nach 18 Stunden wurde der Ansatz mit Äther und Wasser versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 225 mg eines gelben Körpers, der bei 80° schmolz. — Es handelt sich um 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dibrompyrazolon-5. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum eingeengt. Man erhielt so 120 mg eines uneinheitlichen Stoffes. Beim Auskochen mit Wasser ergab sich nach dem Abkühlen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 (25 mg Schmp. 127°). Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz schließlich bei 118—120° (Brompyrazolon I).

1-Phenyl-3-methyl-4,4-dibrom-pyrazolon-5.

Die Darstellung erfolgte nach Knorr[23]). 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dibrompyrazolon-5 (Brompyrazolon II) krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 79—80°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol hat man Vorsicht walten zu lassen, da sich Brompyrazolon II dabei leicht in Pyrazolblau verwandelt. Brompyrazolon II ist unlöslich in Säuren und Alkalien, dagegen leicht in Alkohol und Äther.

1. Brompyrazolon II gibt beim Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure leicht Brom ab. 1 g Brompyrazolon II wurde mit 20 ccm 48%-iger HBr bis zum Aufhören der Bromentwicklung gekocht (5 Min.). Das Reaktionsprodukt wurde darauf durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmolz der Stoff bei 165° (p-Brompyrazolon I). Aus den Mutterlaugen konnte durch Fällen mit Wasser und darauf folgendem Umkrystallisieren aus Alkohol 50 mg Brompyrazolon I erhalten werden (Schmp. 118—120°).

Dibrommalonsäure.

Darstellung nach Conrad und Reinbach[42]).

0,5 g Dibrommalonsäure wurden mit 18 ccm 48%-iger HBr erhitzt. Das sich entwickelnde Brom wurde nach dem Passieren von zwei leeren Waschflaschen in wässrige KJ-Lösung eingeleitet. Nach einhalbstündigem Kochen hatten sich 105 mg Brom gebildet. Gleichzeitig wurde die Bildung von CO_2 nachgewiesen.

---

[23]) Knorr, A. **238**, 177 (1887).
[42]) Conrad u. Reinbach, B. **35**, 1816 (1902).

Monobrommalonsäure.

Darstellung nach Conrad und Reinbach[42]).

0,5 g Monobrommalonsäure wurden in 10 ccm Eisessig-HBr (33%) gelöst und noch 0,5 g β-Naphtol zugegeben. Nach 24 Stunden wurde Eisessig und HBr durch Stehen über Ätzkali im Vakuum-Exsiccator entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, wobei α-Brom-β-naphtol zurückblieb. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol waren es 0,6 g (Schmp. 82—83°).

α-Brompropioanilid.

Darstellung nach Tigerstedt[43]).

Beim kurzen Erhitzen mit wässriger Bromwasserstoffsäure spaltet Brom-Propioanilid kein Brom ab. Selbst nach einhalbstündigem Erhitzen am Rückflußkühler ist keine Reduktion zu erreichen. Läßt man abkühlen, so erhält man bei 285° schmelzende Oktaeder. Es handelt sich hierbei um Anilinhydrobromid (700 mg aus 1 g).

3-Brom-benzoylaceton.

Darstellung:

4,05 g ($^1/_{40}$ Mol) Benzoylaceton lösten sich fast gänzlich in 100 ccm n/4 NaOH auf. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und mit einer eiskalten Lösung von 4 g Brom in wässriger KBr versetzt. Es fiel dabei ein farbloses, schwach stechend riechendes Öl aus. Das Öl löste man in Äther, welchen man nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 abdampfte. Das verbleibende Öl läßt sich nicht durch Vakuum-Destillation reinigen, da es sich dabei unter Schwarzfärbung und Ausstoßen von Bromwasserstoffnebeln zersetzt. Die Zersetzungsprodukte lösen sich teilweise in Wasser, unter sehr starker Gelb-Grün-Fluorescenz.

Umsetzung mit Pyridin.

1 g des Öls wurde in 2 ccm Alkohol gelöst und dazu 1 ccm Pyridin gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelgelb unter gleichzeitiger starker Erwärmung. Nach kurzem Stehen fielen Krystalle aus. Der Ansatz blieb jedoch noch 24 Stunden stehen. Dabei hatten sich im Ganzen 70 mg prismatische Krystalle abgeschieden, die bei 255—257° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit Methylen-[bispyridiniumbromid] 255—257°. Das alkoholische Filtrat versetzte man mit Äther, wobei 800 mg Phenacyl-pyridiniumbromid ausfielen.

Umlagerung durch HBr.

1,5 g 3-Brom-benzoylaceton wurden in 10 ccm Eisessig-HBr (15%) gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelrot, hellte jedoch nach einiger Zeit wieder auf. Läßt man länger als 1 Stunde stehen, so tritt wieder Dunkelfärbung ein, und die Flüssigkeit fluoresciert stark. Nach einhalbstündigem Stehen wurde in Wasser eingegossen und das ausfallende

[43]) Tigerstedt, B. 25, 2919, (1892). —

Öl in Äther aufgenommen. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende 1-Brom-benzoylaceton löste man in 2 ccm Alkohol und gab 1 g Pyridin hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich schwarzbraun unter Erwärmung auf 40°. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Lösung mit Tierkohle geklärt und Äther hinzugegeben. Dabei erhielt man 1,2 g eines bei 181° schmelzenden Stoffes. Beim schnellen Erhitzen sintert er bei 104—105° (Hydrat).

Das Perchlorat schmilzt bei 169°.

$$C_6H_5—CO—CH_2 \cdot CO—CH_2—N(C_5H_5)\,ClO_4$$

$C_{15}H_{14}O_6NCl$ (339,5)

Ber. C=53,02; H=4,13
Gef. C=52,85; H=4,20.

α-Bromacetessigester.

Darstellung Conrad, Schmidt[34]).

20 g Bromacetessigester wurden mit 3 ccm Eisessig-HBr (33%) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelgelb, hellte aber nach einiger Zeit wieder etwas auf. Nach 48 Stunden goß man in Wasser ein und nahm das dabei ausfallende Öl in Äther auf. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende γ-Bromacetessigester wurde durch Umsetzung mit Thioharnstoff identifiziert[34]).

ω-Bromacetophenon.

1 g Bromacetophenon wurde aufgelöst in 3 ccm Eisessig-HBr und 1 g β-Naphtol dazugegeben. Der Ansatz wurde dann im Vakuumexsiccator über Ätzkali gebracht und so Eisessig und HBr entfernt. Der Rückstand wurde darauf in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung ausgeäthert, um die noch vorhandenen geringen Mengen von Bromacetophenon zu entfernen. — Aus dem Äther ergaben sich beim Versetzen mit Pyridin 80 mg Phenacylpyridiniumbromid. Dies entspricht etwa 60 mg Bromacetophenon. — Die dekantierte alkalische Lösung wurde mit HCl neutralisiert, wobei ein Gemisch von β-Naphtol und α-Brom-β-naphtol ausfiel. Durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin konnten 300 mg α-Brom-β-naphtol erhalten werden.

Bromnitromethan.

Darstellung nach Scholl[44]).

1 g Bromnitromethan wurde mit 20 ccm 48%-iger wässriger Bromwasserstoffsäure gekocht. Unter lebhafter Bromentwicklung löste sich das Bromnitromethan auf. Nachdem die Bromentwicklung beendet war, ließ man abkühlen. Beim Eindampfen im Vakuum hinterblieben 120 mg eines in strahligen Nadeln krystallisierenden Stoffes, Schmp. 130—135° (un-

[34]) Conrad u. Schmidt, B. **29**, 1045 (1896).
[44]) Scholl, B. **29**, 1824 (1896).

scharf). Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte und gibt mit Salicylaldehyd und Kupferacetat einen gelben Niederschlag [45]). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Ammoniak. — Diese Reaktionen sprechen für Hydroxylaminhydrobromid.

Bromnitromalonsäureester.

Darstellung nach Willstätter [39]).

1 g Bromnitromalonsäureester wurde mit 20 ccm wässriger HBr $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die Bromentwicklung beendet war wurde im Vakuum eingedampft. Es bleiben 220 mg eines bei 133° (unscharf) schmelzenden Stoffes zurück. Dieser erwies sich wiederum als Hydroxylaminhydrobromid.

Tribromessigsäure.

1 g Tribromessigsäure kochte man mit 20 ccm wässriger Bromwasserstoffsäure. Das sich entwickelnde Brom wurde in KJ-Lösung eingeleitet. Selbst nach fünfstündigem Kochen hatten sich nur 80 mg Brom entwickelt.

Dibrombrenztraubensäure [46]).

Aus 1 g Dibrombrenztraubensäure erhielt man bei einhalbstündigem Kochen mit HBr 215 mg Brom. Gleichzeitig konnte die Bildung von Kohlensäure nachgewiesen werden.

---

[45]) Nachweis f. Hydroxylamin s. Feigl, Tüpfelanalyse.
[39]) Willstätter, B. **37**, 1575 (1904).
[46]) Böttinger, B. **14**, 1236 (1881).

III. Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-Bromwasserstoff.

A. Theoretischer Teil.

Die schweflige Säure ist als mittlere Oxydationsstufe des Schwefels nur bedingt beständig. Zwar wird trockenes SO_2-Gas selbst bei Temperaturen von 1500° nicht merklich zersetzt [1]), doch feuchtes SO_2 zersetzt sich schon bei wesentlich tieferen Temperaturen (400°) in Schwefelsäure und Schwefel [2]). Durch Licht wird die Zersetzung des SO_2 ebenfalls erreicht. Läßt man z. B. nach Tyndalls Verfahren mittels einer Linse einen Kegel von Sonnenlicht durch eine mit SO_2 gefüllte Glasröhre gehen, so beobachtet man die Bildung eines Schwefelwölkchens [3]). Auch ultraviolettes Licht wirkt in diesem Sinne [4]). Setzt man Schwefeldioxyd der Funkenentladung aus, so spaltet es sich in die Elemente. Der entstehende Sauerstoff vereinigt sich aber mit noch ungespaltenem SO_2 zu Schwefelsäure. Der ganze Vorgang strebt einem Gleichgewicht zu [5]). Durch HCl und HJ wird gleichfalls gasförmiges SO_2 zu Schwefel reduziert [6]). Genau untersucht wurden die Vorgänge, die sich in der wässrigen SO_2-Lösung abspielen. Loew [7]) beobachtete, daß in Glasröhren eingeschmolzene Lösungen von SO_2 im Sonnenlicht allmählich in Schwefel und Schwefelsäure zerfallen (siehe auch C. Geitner, ferner E. Jungfleisch und L. Brunel [8]). Der Zerfall von schwefliger Säure in Schwefelsäure und Schwefel, der nach der Bruttogleichung: $3H_2SO_3 \rightarrow 2H_2SO_4+S+H_2O$ erfolgt, stellt eine ausgesprochene Disproportionierung dar. Er steht in der Parallele zur Disproportionierung anderer Säuren von mittlerer Oxydationsstufe, wie HNO_2, H_3PO_3, H_3PO_2, HClO, $HClO_3$ und H_2MnO_4. Erhitzt man die alkoholische Lösung von SO_2 im zugeschmolzenen Rohr,

---

[1]) G. N. Lewis u. Mitarbeiter, J. Am. Soc. **40,** 356 (1918).

[2]) Priestley, s. bei Berthollet, Mém. de l'Acad. (1872) 599; Hautefeuilles, Bull. Soc. chim. (2), **7,** 206, (1867).

[3]) Mohren, C.r. **69,** 397, (1869).

[4]) Berthelot, H. Gaudechon, C. r. **150,** 1517 (1910).

[5]) Deville, Bull. Soc. chim. (2), **3,** 366 (1865); Berthelot, C.r. **96,** 298, (1883).

[6]) Dumas, Traité de chim. **1,** 146.
Péchard, C.r. **130,** 1188 (1900).

[7]) Loew, Jahresb. f. Chem. (1873), 164.

[8]) Jungfleisch, L. Brunel, C.r. **156,** 1719 (1913); C. Geitner, A. **129,** 350 (1864).

so soll nach Endemann[9]) die Disproportionierung sogar bis zur H_2S-Stufe reichen, nach: $4SO_2 + 4C_2H_5OH = C_2H_5SH + 3SO_2(OH)OC_2H_5$. Dieser Zerfall von SO_2 in alkoholischer Lösung findet übrigens, wie Berthelot[10]) zeigte, auch in der Kälte bei langem Stehen statt. Neben Schwefel wurde hierbei Acetaldehyd beobachtet.

Am genauesten wurde die Disproportionierung der wässrigen SO_2-Lösung durch F. Foerster[11]) untersucht. Auf seine Arbeit wird noch öfters verwiesen werden. J. Volhard[12]) beobachtete, daß durch HJ die wässrige schweflige Säure schnell zu Schwefel und Schwefelsäure disproportioniert wird. Er stellte sich den Reaktionsverlauf wie folgt vor:

$$\begin{array}{l} SO_2 + 4HJ \quad S + 2J_2 + 2H_2O \\ 2SO_2 + 2J_2 + 4H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 4HJ \\ \hline 3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S. \end{array}$$

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, läßt sich auch eine Lösung von SO_2 in Eisessig durch Eisessig-HBr zu Schwefelsäure und monoklinem Schwefel disproportionieren. Diese Beobachtung wurde gemacht, als versucht wurde, das bei der Reduktion von Bromketonen durch Eisessig-HBr entstehende Brom durch Eisessig-SO_2 zu entfernen. Dabei zeigte sich, daß nach ungefähr 3 Stunden eine Trübung auftrat und nach weiteren 10 Stunden sich schön ausgebildete Nadeln von monoklinem Schwefel ausgeschieden hatten. Es konnte leicht nachgewiesen werden, daß dies eine reine Wirkung von Eisessig-HBr auf SO_2 darstellt. Um diesen merkwürdigen Reaktionsverlauf zu deuten, ist es notwendig, erst einmal die Erklärung Foersters für die Disproportionierung der schwefligen Säure im wässrigen Medium heranzuziehen. F. Foerster, der die Disproportionierung der wässrigen SO_2-Lösung bei höherer Temperatur untersucht hat, stellte fest, daß dieser Selbstzerfall mit der Steigerung der Temperatur beschleunigt wird. Dann fand er, daß bei konzentrierteren Lösungen die Umsetzung langsamer fortschreitet und weniger vollständig ist als in verdünnteren Lösungen. Diese Beobachtung hatte schon C. Geitner[8]) gemacht. Genau genommen ist die Umsetzung in konzentrierten Lösungen anfänglich vollständiger, verringert sich indessen im Laufe der Reaktion schneller als in verdünnten Lösungen.

Aus dieser Tatsache schloß Foerster, daß sich während der Reaktion ein negativer Katalysator bildet, der die weitere Zersetzung hemmt. Als diesen negativen Katalysator sah er die H-Ionen der entstehenden Schwefelsäure an[11]). Seine Vermutung konnte er durch den Nachweis bekräftigen, daß bei Zugabe von H_2SO_4 bezw. HCl kaum Zerfall der wässrigen SO_2-Lösung erfolgt. Foerster erklärt den negativen Einfluß der H-Ionen auf die Disproportionierung durch eine Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation der H_2SO_3[13]), im Sinne: $H' + HSO_3' \rightarrow H_2SO_3$. Er

[9]) Endemann, A. **140**, 336, (1866).
[10]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7), **14**, 289 (1898).
[11]) Foerster, F. Lange, O. Droßbach, W. Seidel, Z. anorg. Ch. **128**, 245 (1923).
[12]) J. Volhard, A. **242**, 93 (1887).
[13]) Foerster u. Mitarb. l. c., Seite 265.

schreibt dem Vorhandensein der HSO_3- bezw. S_2O_5-Ionen den Zerfall der wässrigen SO_2-Lösung zu.

Da Foerster auch Polythionsäuren und Thiosulfat bei dem Selbstzerfall der schwefligen Säure feststellte, fand er für die Disproportionierung folgende Formulierung[14]):

1) $2\,HSO_3' \rightarrow SO_4'' + SO + H_2O$
2) $2\,SO + H_2O \rightarrow S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$
3) $5\,S_2O_3'' + 6H^{\cdot} \rightarrow 2S_5O_6'' + 3H_2O$
4) $S_5O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$
5) $S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$
6) $S_3O_6'' + H_2O \rightleftarrows SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$
7) $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO_3' + S$
8) $HSO_3' + H^{\cdot} \rightleftarrows SO_2 + H_2O$

Bruttoformel: $3H_2SO_3 \rightarrow 2H_2SO_4 + S + H_2O$.

Der Vorgang stellt sich nach vorstehender Formulierung als eine Autokatalyse dar, mit S_2O_3-Ionen als Autokatalysatoren. Diese werden durch H-Ionen nach Gleichung 7) zerstört. Da gleichzeitig die Bildung von HSO_3-Ionen, die den Vorgang der Disproportionierung bedingen, durch H-Ionen nach 8) zurückgedrängt wird, so ist es verständlich, daß die Reaktion mit steigender Konzentration von H-Ionen eine Verzögerung erfährt. Foerster weist auch auf einen Widerspruch hin, der anscheinend zwischen seiner Auffassung des Disproportionierungsvorganges und einer Beobachtung von Volhard[12]) besteht, daß die Jodwasserstoffsäure selbst bei hohen Konzentrationen den Zerfall der schwefligen Säure erheblich beschleunige. Das ist insofern verwunderlich, als man erwarten sollte, daß durch die H-Ionen der Jodwasserstoffsäure der Zerfall gehemmt werden müßte. Nach Foerster kann man diesen Widerspruch durch die Annahme erklären, daß die negativ katalysierende Wirkung von H-Ionen durch die positiv katalysierenden Jod-Ionen übertroffen werde[15]). Ihre Bestätigung fand diese Auffassung darin, daß bei Zugabe von Kaliumjodid der Zerfall der schwefligen Säure in S und H_2SO_4 ebenfalls stark katalysiert wird.

Wenn man nun versucht, diese Erfahrungen auf die Disproportionierung von SO_2 durch Eisessig-HBr zu übertragen, so stößt man auf verschiedene Schwierigkeiten. Über die Einwirkung von HBr auf SO_2 ist nichts bekannt. Auch Foerster hat es unterlassen, den Einfluß von Brom-Ionen auf den Zerfall von SO_2-Lösungen zu untersuchen, obwohl doch gerade die etwaige Mittelstellung der Br-Ionen zwischen den nichtkatalysierenden Cl-Ionen einerseits und den stark katalysierenden Jod-Ionen anderseits interessiert hätte.

Es konnte nun gezeigt werden, daß eine solche Mittelstellung in der Tat besteht. —

Läßt man eine bei 0° gesättigte w ä s s r i g e Lösung von SO_2, die mit dem gleichen Volumen 65%-iger wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt ist, im zugeschmolzenen Rohr eine Woche bei 42° stehen, so ist eine

[14]) F. Förster, l. c. Seite 271; s. auch Förster, E. Gruner, Z. f. anorg. Ch. **203**, 245, (1932).

[15]) Förster-Lange, l. c. **266**, Förster, Gruner, l. c. 245.

[12]) Volhard, A. **242**, 93, (1887).

deutliche Abscheidung von Schwefel bemerkbar. Allerdings ist der Effekt sehr gering. Ein Parallelversuch mit reiner wässriger SO_2-Lösung zeigte bei obigen Bedingungen nicht die geringste Abscheidung von Schwefel. Diese Wirkung der wässrigen Bromwasserstoffsäure darf indes nicht verglichen werden mit der Wirkung, die Bromwasserstoff in Eisessig auf eine Lösung von SO_2 in Eisessig ausübt. Hierbei setzt schon bei 0° sofortige Reaktion ein, und nach 48 Stunden ist über die Hälfte der SO_2-Menge in Schwefel und Schwefelsäure übergegangen. Bei diesen Versuchen in Eisessig fällt der Schwefel in schönen, weißgelben monoklinen Nadeln aus, die bei 119° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ergibt sich rhombischer Schwefel. Daß der Schwefel aus Eisessig krystallin ausfällt, ist nicht verwunderlich, da sich ja Schwefel in Eisessig etwas löst[16]). Nach der Ostwald'schen Stufenregel erscheint auch das Entstehen der monoklinen Form des Schwefels erklärbar.

Es zeigte sich nun, daß es nicht gangbar ist, das Foerstersche Reaktionsschema auf den vorstehend dargelegten Zerfall der schwefligen Säure durch HBr anzuwenden. So dürften beispielsweise die Polythionsäuren und das Thiosulfat in der stark sauren Lösung kaum beständig sein. Fernerhin ist nicht recht begreiflich, warum die aktivierende Wirkung der Br-Jonen nur in Eisessig zur Geltung kommen sollte, in Wasser dagegen kaum, obwohl doch in Eisessig-HBr weniger freie Br-Ionen vorhanden sind, als in wässriger Bromwasserstoffsäure.

Nach Foerster soll der katalysierende Einfluß der Jod-Ionen auf einer Bildung von Komplex-Ionen der Formel $[J(SO_2)_4]'$ beruhen[15]), die dann leichter in H_2SO_4 und Schwefel zerfallen sollen, als SO_2 allein. Daß nun etwa die Bildung solcher Komplex-Ionen von SO_2 und Br im Sinne $[Br(SO_2)_4]'$ in Eisessig begünstigt sein sollte, ist nicht einzusehen. — Es wurde zunächst angenommen, daß die Einwirkung von Eisessig-HBr auf schweflige Säure eine abwechselnde Reduktion von SO_2 zu Schwefel und eine Oxydation des SO_2 durch das gleichzeitig entstehende Brom zu H_2SO_4 zur Ursache habe. Man käme dann zu dem analogen Schema, welches Volhard für die Einwirkung von HJ auf wässrige SO_2 aufstellte:

$$SO_2 + 4HBr = S + 2Br_2 + 2H_2O$$
$$2SO_2 + 2Br_2 + 4H_2O = 2H_2SO_4 + S + 4HBr$$
$$3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S.$$

Die Summengleichung ist die gleiche, wie die von Foerster aufgestellte. Um zu erklären, daß die Umsetzung in Eisessig sich besser vollzieht als in Wasser, wurde angenommen, daß Eisessig-SO_2 als acetylschweflige Säure reagiert[17]), die den Zerfall in S und H_2SO_4 leichter erleidet als die freie schweflige Säure selbst. Es wurde nun beobachtet, daß bei großem Überschuß von Eisessig-HBr durch Eingießen des Ansatzes in Wasser deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch auftrat. Zunächst nahm man an, daß H_2S durch direkte Reduktion von Schwefel sich bilde, jedoch konnte Schwefel durch Eisessig-HBr nicht reduziert werden. Nun war anzunehmen, daß überhaupt jeglicher Schwefel über Schwefelwasserstoff ent-

[16]) Liebermann, B. **10**, 866 (1877).
[15]) Förster, Seidel, l. c. S. 466, s. auch Péchard C.r. **130**, 1188 (1900).
[17]) Tommasi, B. **7**, 826, (1874).

standen sei. Dieser Schwefelwasserstoff könnte dann durch noch vorhandenes SO_2 zu Schwefel oxydiert werden. Schwefelwasserstoff ist deshalb erst nach völligem Verschwinden von SO_2 nachweisbar. Dies führt zu folgendem Reaktionsbild:

$$8H_2SO_3 \rightarrow 6H_2SO_4 + 2H_2S$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$
$$\overline{9SO_2 + 6H_2O \rightarrow 6H_2SO_4 + 3S}$$
$$3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S.$$

Die Bruttoformel ist demnach mit der obigen übereinstimmend.

Um in die Struktur der Reaktionsweise einzudringen, wurde die Reaktion unter abgeänderten Versuchsbedingungen durchgeführt.

Dabei zeigte sich zunächst, daß die Reaktion augenblicklich einsetzt; denn schon nach 5 Min. kann man den entstehenden Schwefel durch Eingießen des Versuchsansatzes in Wasser als lac sulfuris erkennen. Des weiteren zeigte sich, daß die HBr-Konzentration von ausschlaggebendem Einfluß auf die Reaktionsdauer ist. Während z. B. beim Vermischen von gleichen Volumenteilen 16%-igem Eisessig-SO_2 und 33%-igem Eisessig-HBr selbst nach einer Woche noch $^1/_{10}$ der SO_2-Menge vorhanden ist, war bei einem Versuchsansatz mit 5 ccm Eisessig-SO_2 (8%) und 20 ccm Eisessig-HBr (33%) nach derselben Zeit keine Spur von Schwefeldioxyd mehr vorhanden, dafür aber deutlich nachweisbare Mengen von H_2S. Die Ansätze wurden in gut schließenden Stöpselflaschen ausgeführt, da der Wassergehalt der Lösung großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat.

Während ein Ansatz, welcher nur geringe Wassermengen besitzt (nur vom Eisessig angezogenes Wasser), sich erst nach 4 Stunden durch Schwefelabscheidung trübt, erfolgt bei Ansätzen mit 2—2,5% Wassergehalt sofortige Trübung.

Die wasserhaltigen Ansätze sind heller gefärbt als die wasserfreien, und die Umsetzung geht bei ihnen langsamer vorwärts. Setzt man größere Wassermengen hinzu (5—30%), so bleibt die Lösung vollständig farblos und es erfolgt überhaupt keine Reaktion.

Bei höhererTemperatur verläuft die Disproportionierung der schwefligen Säure erheblich schneller, als bei tiefen Temperaturen. Stellt man einen wasserhaltigen (2,5%) Ansatz aus gleichen Volumen Eisessig-HBr und Eisessig-SO_2 zwei Tage in den Brutraum ($t = 42^0$), so ist sämtliches SO_2 umgesetzt, und Schwefel hat sich in derben, monoklinen Nadeln abgeschieden. Beim Versetzen des Ansatzes mit Wasser entsteht Schwefelmilch. Ferner ist deutlich Schwefelwasserstoff am Geruch wahrnehmbar. Stellt man denselben Ansatz, jedoch ohne Wasser, zwei Tage in den Brutraum, so ist die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt, aber Schwefelabscheidung ist nicht erfolgt. Beim Abkühlen des Ansatzes trübte sich die Flüssigkeit durch ein sich abscheidendes dunkelrotes Öl. Das dunkelrote Öl hat einen eigenartigen, dumpfen Geruch, benetzt die Gefäßwandungen nicht und zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Das rote Öl erweist sich als Schwefelbromür.

Im Gegensatz zu den Literaturangaben[18]) zersetzt sich Schwefel-

[18]) G. Korndörfer, Arch. Pharm. **242**, 156 (1904).

bromür mit Wasser nicht im Sinne der Gleichung:

$$2\,S_2Br_2 + 4\,H_2O = 2\,H_2S + 2\,SO_2 + 4\,HBr$$
$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + S.$$

Nach dieser Formulierung wäre zu erwarten, daß Schwefeldioxyd im Überschuß vorhanden ist, und daß H_2S kaum nachweisbar ist. Trotz gegenteiliger Behauptung kann man jedoch bei der Zersetzung von Schwefelbromür mit Wasser nur Schwefelwasserstoff nachweisen. Erst beim Aufkochen von Schwefelbromür und Wasser ist nach dem Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs SO_2 durch Geruch nachweisbar. Wie neuere Arbeiten über die Zersetzung von Schwefelchlorür durch Wasser zeigen[19]), entsteht auch hier, entgegen älteren Angaben, deutlich nachweisbar Schwefelwasserstoff. Durch diese Untersuchung wurde gezeigt, daß das primär sich bildende Schwefeldioxyd und der Schwefelwasserstoff sich zu Produkten der Wackenroderschen Flüssigkeit vereinigen. Obwohl auch bei der Zersetzung von Schwefelbromür durch Wasser Polythionsäuren nachweisbar waren, so scheint jedoch diese Zersetzung keineswegs mit der des Schwefelchlorürs identisch zu sein. So ist z. B. bei der Zersetzung von Schwefelchlorür in Wasser neben Schwefelwasserstoff auch deutlich Schwefeldioxyd wahrnehmbar, während bei der entsprechenden Zersetzung von Schwefelbromür lediglich Schwefelwasserstoff am Geruch zu erkennen ist. Vielleicht liegt hier eine Reduktionswirkung des entstehenden Bromwasserstoffs auf die bei der Hydrolyse von Schwefelbromür sich primär bildende thioschweflige Säure ($H_2S_2O_3$) vor.

Um zu erklären, warum Schwefelbromür bei den Versuchen in Hitze (42°) auftritt, wurde angenommen, daß es sich sekundär aus dem bei der Disproportionierung entstandenen Schwefel und Brom gebildet habe. Das Brom ist durch die Einwirkung von Eisessig-HBr auf die gleichzeitig entstehende Schwefelsäure aufgetreten. — Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß bei den Ansätzen, aus denen sich Schwefelbromür ergab, starker Unterdruck im Reaktionsgefäß herrschte, was von einer Bromwasserstoffabnahme zeugt. Es zeigte sich dementsprechend, daß in der Tat Schwefelsäure durch Bromwasserstoff reduzierbar ist. Diese Reduktion reicht sogar bis zur Schwefelwasserstoffstufe.

Versetzt man konzentrierte Schwefelsäure (100%) mit dem gleichen Volumen Eisessig-Bromwasserstoff, so tritt dunkelrote Färbung auf, und bald scheiden sich orangefarbene Krystallblättchen ab, die die Flüssigkeit fast zum Erstarren bringen.

Diese Krystallblättchen sind an der Luft sehr unbeständig und zersetzen sich bald unter Abgabe von Brom. Der Rückstand besteht aus Essigsäure. Es handelt sich hier um eine Anlagerungsverbindung von Bromwasserstoff, Eisessig und Brom. Sie wurde schon von Steiner[20]) beobachtet, der sie durch Eintragen von Brom in Eisessig-HBr erhielt. Nach Ward[20]) kommt der Verbindung die folgende Formel zu:

$$[CH_3\,COOH + Br_2]\,4\,.\,HBr.$$

---

[19]) Noak, Z. f. anorg. Chem. **146**, 279 (1925).
Neumann, Angew. Chem. **38**, 277 (1925).

[20]) Steiner, B. **7**, 184 (1874); Hell, B. **11**, 244 (1878); Ward, Ref. C. 1922 III, 610.

Läßt man nur 0.1 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 10 ccm Eisessig-HBr einwirken, so kann man nach sechstägigem Stehen bei 42° den durch Reduktion gebildeten Schwefel beim Eingießen des Ansatzes in Wasser nachweisen. Außerdem sind geringe Mengen Schwefelwasserstoff mittels Bleiacetatpapier nachweisbar. Die entstandenen Mengen von Schwefel sind allerdings gering, doch läßt sich durch Zugabe eines Bromacceptors die Schwefelausbeute erhöhen. — Es ist fernerhin auch verständlich, daß bei Zugabe von Schwefel dieser zum Teil in Schwefelbromür verwandelt wird. —

Enthalten die Ansätze von Schwefelsäure und Eisessig-HBr merkliche Mengen von Wasser (2,5%), so unterbleibt jegliche Einwirkung von Bromwasserstoff auf Schwefelsäure. Diese Tatsache macht es verständlich, daß bei Ansätzen, die 2.5% Wasser enthalten Schwefelbromür nicht beobachtet wird. Das Schwefelbromür, welches bei den Versuchen bei 42° auftritt, scheint demnach sekundär entstanden zu sein.

Für die sekundäre Bildung des Schwefelbromürs bei den Hitzeversuchen spricht auch folgende Beobachtung. Läßt man einen Ansatz, der gleiche Volumen Eisessig-SO_2 und -HBr enthält, in einer Ampulle bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich, wie erwähnt, Schwefel ab. Stellt man denselben Ansatz nachträglich in den Brutraum, so erfolgt unter Dunkelrotfärbung der Lösung Auflösung des Schwefels. Beim Abkühlen kann man dann die Abscheidung von Schwefelbromür beobachten.

Eine Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoff erfolgt auch schon bei Zimmertemperatur, wie die quantitative Verfolgung der Disproportionierung lehrt. Es zeigte sich nämlich, daß bei den Ansätzen ohne Wasserzusatz die entstandene Schwefelsäure- und Schwefelmenge hinter dem geforderten Verhältnis $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$ zurückblieb. Bei den Versuchen mit Wasserzusatz (2.5%) konnte jedoch die geforderte Menge von Schwefel und Schwefelsäure gefunden werden, da in Gegenwart von wenig Wasser Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure nicht einwirkt.

Da es möglich erschien, daß auch bei Zimmertemperatur primär sich Schwefelbromür bilden könnte, um dann aber durch stets vorhandene Spuren von Wasser zerstört zu werden, wurde in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie z. B. Essigsäureanhydrid oder Acetylbromid gearbeitet. Läßt man die Disproportionierung der schwefligen Säure in Gegenwart dieser wasserbindenden Mittel verlaufen, so erfolgt auch bei Zimmertemperatur keine Abscheidung von Schwefel, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Beim Eingießen in Wasser erhält man Schwefelbromür, welches sich, wie bereits erwähnt, in Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Schwefelbromür entsteht demnach auf zwei verschiedenen Wegen. Erstens primär, als normales Reaktionsprodukt der Disproportionierung, und zweitens sekundär aus dem gebildeten Schwefel und Brom. Sekundär entsteht indes Schwefelbromür nur, wenn man ohne Wasserzusatz und in der Hitze (42°) arbeitet. Der bei der Disproportionierung beobachtete Schwefel entsteht demnach aus dem Schwefelbromür.

Um zu zeigen, daß auch Brom bei der Disproportionierung auftritt, wurde Acetophenon hinzugegeben. Man findet dann beim Aufarbeiten

des Ansatzes Bromacetophenon. Dieses Ergebnis ist darum interessant, weil man hier in Gegenwart eines reduzierenden Stoffes, nämlich der schwefligen Säure, mit HBr bromieren kann. Fängt man das während der Disproportionierung der schwefligen Säure entstehende Brom durch roten Phosphor ab, so erhöhen sich die Schwefelausbeuten.

Um die Entstehungsweise des sich primär bildenden Schwefelbromür zu erklären, wurde angenommen, daß es aus Thionylbromid entstanden sei [21]).

Mit dieser Annahme stimmt die Tatsache überein, daß sich z. B. Thionylchlorid durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig zu Schwefelbromür schon in der Kälte reduzieren läßt.

Nach all dem bisher Gesagten erscheint es verständlich, daß die Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-HBr keinesfalls identisch ist mit derjenigen der wässrigen schwefligen Säure allein. Auch dürfte die Reaktion anders verlaufen als die Disproportionierung der schwefligen Säure durch Jodwasserstoffsäure.

Es ist auch zu erwähnen, daß sich die Disproportionierung von SO_2 durch Bromwasserstoff in Ameisensäure gleichfalls ausführen läßt. Es gelingt aber nicht, Eisessig-SO_2 mit Hilfe von Eisessig-Chlorwasserstoff zu disproportionieren.

Versucht man nunmehr abschließend, die bisher experimentell gewonnenen Einsichten über die Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-Bromwasserstoff formelmäßig darzustellen, so gelangt man etwa zu nachstehendem Formelbild:

$$
\begin{array}{rcl}
2\,SO_2 + 4\,HBr & = & 2\,H_2O + 2\,SOBr_2 \\
2\,SOBr_2 + 4\,HBr & = & 2\,SBr_4 + 2\,H_2O \\
2\,SBr_4 & = & 2\,SBr_2 + 2\,Br_2 \\
2\,SBr_2 & = & S_2Br_2 + Br_2 \\
\hline
2\,SO_2 + 8\,HBr & = & 4\,H_2O + 3\,Br_2 + S_2Br_2 \\
3\,Br_2 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O & = & 6\,HBr + 3\,H_2SO_4 \\
\hline
5\,SO_2 + 2\,HBr + 2\,H_2O & = & S_2Br_2 + 3\,H_2SO_4 \\
S_2\,Br_2 + H_2O & = & H_2S + SOBr_2 \\
SOBr_2 + H_2O & = & SO_2 + 2\,HBr \\
\hline
4\,SO_2 + 4\,H_2O & = & H_2S + 2\,HBr + 3\,H_2SO_4 \\
\hline
8\,SO_2 + 8\,H_2O & = & 2\,H_2S + 4\,HBr + 6\,H_2SO_4 \\
SO_2 + 2\,H_2S & = & 2\,H_2O + 3\,S \\
\hline
9\,SO_2 + 6\,H_2O & = & 6\,H_2SO_4 + 3\,S \\
\hline
\mathbf{3\,SO_2 + 2\,H_2O} & = & \mathbf{2\,H_2SO_4 + S.}
\end{array}
$$

[21]) Besson C.r. **122**, 230 (1896).

B. Praktischer Teil.

Versuche mit Eisessig-HBr + Eisessig-SO_2.

I. Zimmertemperatur ohne Wasser.

1) 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%) + 10 ccm Eisessig-HBr (33%).

In einer Stöpselflasche wurden 10 ccm Eisessig-SO_2 mit 10 ccm Eisessig-HBr zusammengegeben. Die Lösung färbte sich schnell dunkelgelb. Nach ungefähr 5 Stunden trübte sich die Lösung, und nach achtzehnstündigem Stehen hatten sich weißgelbe, schön ausgebildete Nadeln ausgeschieden. Der Ansatz blieb noch 6 Tage stehen, dann wurde abfiltriert. Die Krystallnadeln schmolzen bei 119° und verbrannten mit bläulicher Flamme zu SO_2. Mischschmelzpunkt mit monoklinem Schwefel 119°. Nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhielt man den Schwefel in rhombischer Form. Schmp. 113°.

Das Filtrat der Schwefelkrystalle trübte sich beim Versetzen mit Wasser durch sich amorph abscheidenden Schwefel. Versetzte man die Lösung mit Kaliumchlorid, so konnte der Schwefel koaguliert werden. Danach wurde der koagulierte Schwefel abfiltriert und im Filtrat reichliche Mengen von Schwefelsäure als Bariumsulfat nachgewiesen. Es war indessen ebenfalls noch SO_2 vorhanden. Im Ganzen hatten sich 75 mg Schwefel gebildet.

2) Zeitversuche.

Es wurden Ansätze mit den unter 1) angegebenen Mengen von SO_2 und HBr verschieden lange stehengelassen. Die dabei abgeschiedenen Schwefelmengen betrugen nach einer Versuchsdauer von

18 Stunden	=	35 mg	monokl.	Schwefel
3 Tagen	=	50— 55 „	„	„
5 Tagen	=	65 „	„	„
6 Tagen	=	75 „	„	„
2 Wochen	=	95—100 „	„	„

3) Versuche mit verschiedener Konzentration von HBr und SO_2.

20 ccm Eisessig-HBr (33%) + 2,5 ccm Eisessig-SO_2 (16%).

Der Ansatz färbte sich stark rotbraun. Nach 6 Tagen wurde abfiltriert und das Filtrat in Wasser eingegossen, SO_2 war nicht mehr vorhanden, dafür roch die Lösung stark nach Schwefelbromür, welches allmählich unter Entwicklung von H_2S und Abscheidung von Schwefel zerfiel. Im Ganzen konnten 45 mg Schwefel erhalten werden.

20 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%).
Nach 2 Tagen wurde die dunkelgefärbte Flüssigkeit abfiltriert. Es waren 80 mg Schwefel entstanden.

5 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%).
Die Lösung färbte sich schwächer gelb, als bei den Ansätzen mit höheren Konzentrationen von Bromwasserstoff. Nach 48 Stunden wurden 45—50 mg Schwefel abfiltriert.

4) Quantitative Versuche.

Abnahme des SO_2-Gehaltes einer Lösung bei Einwirkung von Eisessig-HBr.

20 ccm Eisessig-HBr (33%) wurden mit 15 ccm Eisessig-SO_2 (16%) in einem Schlifferlenmeyer zusammengegeben. In bestimmten Zeitabständen wurde aus dieser Lösung mit einer eisgekühlten Pipette 1 ccm der Flüssigkeit entnommen und in einem Meßkolben mit kaltem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung kam in eine gekühlte Bürette. Man ließ danach die Lösung aus der Bürette in 10 ccm n/10 Jodlösung einlaufen und bestimmte die Anzahl Kubikzentimenter, die erforderlich waren, um die Jodlösung zu entfärben.

Ergebnisse:

Zeit in Stunden:	1/4	1/2	1	2	5	10
Umgesetztes SO_2 in %:	4,2	10,4	12,5	14,6	20,8	30,4
Zeit in Stunden:	17	27	45	95	150	
Umgesetztes SO_2 in %:	36,6	41,7	50,0	60.8	72.5	

Bestimmung von Schwefel und Schwefelsäure.

7.5 ccm SO_2-Eisessig (16%) wurden mit 10 ccm Eisessig-HBr (33%) in einer Stöpselflasche vermischt. Nach 18-stündigem Stehen wurde in einem Meßkolben (250 ccm) eingegossen und mit eiskalter KCl-Lösung (zur Koagulation von S) bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absetzen des Schwefels wurde der Gehalt der Lösung an noch vorhandenem SO_2 wie unter 4) angegeben bestimmt. In 100 ccm der Lösung bestimmte man darauf die Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid in der Kälte. Der gut ausgewaschene Niederschlag von Bariumsulfat wurde dann geglüht. Den abgesetzten Schwefel filtrierte man ab und oxydierte ihn mit Brom zur Schwefelsäure, die dann als Bariumsulfat bestimmt wurde.

Es zeigte sich, daß 37,5% des Schwefeldioxyds umgesetzt waren. Entsprechend der Gleichung:

$3\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 + S + H_2O$ müßten aus dem verbrauchten SO_2 (0.45 g) entstanden sein:

0,463 g H_2SO_4 und 65 mg Schwefel, gefunden wurden hingegen:

0,362 g H_2SO_4 und 30 mg Schwefel.

Die geringen Mengen von Schwefel und Schwefelsäure sind bedingt, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, durch eine sekundäre Reaktion der gebildeten Schwefelsäure auf Bromwasserstoff. Bei Zugabe von Wasser wird diese Reaktion unterbunden, und man findet dann das richtige Verhältnis von verbrauchtem Schwefeldioxyd zu entstandenen Mengen von Schwefel und Schwefelsäure (siehe IV$_2$).

5) Versuche in Gegenwart von Bromacceptoren.

10 ccm Eisessig-HBr + 10 ccm Eisessig-SO_2 + 1 g Acetophenon.

Die Flüssigkeit färbte sich allmählich schmutzig grün, aber eine Abscheidung von Schwefel erfolgte nicht. Nach 24 Stunden goß man in Wasser ein, und das sich ausscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen.

Der tiefgrün gefärbte Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet, und da er stark nach Bromactetophenon roch, versetzte man die ätherische Lösung mit 2 ccm Pyridin. Dabei fielen 200 mg Phenacyl-pyridiniumbromid aus Schmp. 187°.

10 ccm Eisessig-HBr + 10 ccm Eisessig-SO_2 + 2 g roten Phosphor wurden 30 Stunden geschüttelt. Dann filtrierte man ab und goß das Filtrat in Wasser ein. Der dabei ausfallende Schwefel wurde dann wieder mit KCl koaguliert. Der Filterrückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieben 120 mg Schwefel. Bei der Koagulation hatten sich 10 mg abgeschieden.

II. Versuche in Gegenwart wasserbindender Mittel.

1) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%) + 2 ccm Essigsäureanhydrid.

Schwefel schied sich nicht ab, dafür färbte sich hingegen die Flüssigkeit dunkelrot. Nach 2 Tage Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Wasser eingegossen. Dabei fiel ein rotes Öl aus, das die Glaswandungen nicht benetzte. Es handelt sich hierbei um Schwefelbromür, das durch Wasser unter H_2S-Entwicklung zu Schwefel zersetzt wird. Nach dreitägigem Schütteln mit Wasser hatten sich aus dem Schwefelbromür 140 mg Schwefel abgeschieden.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur wurde an Stelle von Essigsäureanhydrid Acetylbromid zum Entwässern verwendet. Man erhielt bei der Aufarbeitung des Ansatzes 180 mg Schwefel.

III. Versuche bei 42° ohne Wasser.

1) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%).

Der Ansatz wurde in einer Ampulle eingeschmolzen und dann in den Brutraum gestellt.

Die Flüssigkeit färbte sich granatrot und wurde nach 4 Tagen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von rotem Schwefelbromür. In der Ampulle herrschte Unterdruck, wie sich beim Öffnen zeigte. Das abgeschiedene Schwefelbromür wurde durch Schütteln mit Wasser zersetzt. So konnten 160 mg Schwefel erhalten werden.

2) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%).

Der Ansatz, der sich in einer zugeschmolzenen Ampulle befand, blieb zunächst 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dabei hatten sich reichliche Schwefelmengen abgeschieden; wie sich aus einem Parallelversuch ergab, waren es etwa 80 mg. Der Ansatz wurde daraufhin noch 2 Tage in den Brutraum gestellt. Dabei löste sich die gesamte Schwefelmenge wieder auf, unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur trübte sich die Flüssigkeit durch ausfallendes Schwefelbromür. Durch Zersetzung des Schwefelbromürs mit Wasser konnten 50 mg Schwefel erhalten werden. Bei diesem Ansatz blieben große Mengen des Schwefeldioxyds unumgesetzt.

IV. Versuche unter Zusatz von Wasser.

1) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) + 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%) + 0,5 ccm Wasser.

Die Flüssigkeit färbte sich nur schwach gelb, und schon nach 5 Min. trübte sie sich durch ausscheidenden Schwefel. Der Versuch blieb noch 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit hatten sich 50 mg Schwefel gebildet.

Bei einem Versuch mit 50% Wasserzusatz erfolgte überhaupt keine Reaktion.

2) Quantitativer Versuch.

10 ccm Eisessig-HBr (33%) wurden versetzt mit 10 ccm Eisessig-SO_2 (16%) und 0,5 ccm Wasser. Der Versuch blieb $5^1/_2$ Tage stehen, und wurde dann, wie unter I 4) angegeben, aufgearbeitet.

Verbrauchtes SO_2:	0,65 g
Gebildete Schwefelsäuremenge:	0,68 g
Berechnet:	0,67 g
Gebildete Schwefelmenge:	0,095 g
Berechnet:	0,108 g

3) Brutraumversuch.

10 ccm Eisessig-HBr wurden versetzt mit 10 ccm Eisessig-SO_2 und 0,5 ccm Wasser. Nach 48-stündigem Stehen im Brutraum (t=42°) hatten sich reichliche Mengen von monoklinem Schwefel abgeschieden. Es waren 170 mg Schwefel entstanden, außerdem trat beim Eingießen in Wasser starker Schwefelwasserstoffgeruch auf.

V. Einwirkung von Eisessig-HBr auf Schwefelsäure.

1) 5 ccm 100%-ige Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung zu 10 ccm Eisessig-HBr (33%) gegeben. Es entwickelte sich Brom, und die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot. Nach 5 Min. begann die Ausscheidung von orangeroten, quadratischen Krystalltafeln, die die Flüssigkeit fast erstarren ließen. Diese orangeroten Krystalltafeln zerflossen an der Luft schnell unter Abgabe von Bromwasserstoff und Brom. Der verbleibende Rückstand erwies sich als Essigsäure. Diese roten Krystalle stellen eine Anlagerungsverbindung von Bromwasserstoff, Eisessig und Brom dar, von der Formel: $[CH_3COOH + Br_2]_4 \cdot HBr$ [20]).

2) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) wurden bei 0° mit 0,5 ccm konzentrierter H_2SO_4 (100%) versetzt. Diese Mengenverhältnisse entsprechen ungefähr den Mengen von H_2SO_4, die bei der Disproportionierung von Eisessig-SO_2 auftreten. Beim Vermischen der Flüssigkeiten trat Dunkelrotfärbung ein. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Wasser eingegossen; dabei konnte jedoch lediglich Brom nachgewiesen werden. Setzt man indessen denselben Versuchsansatz 8 Tage in den Brutraum und erhitzt ihn dann abschließend noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, so

[20]) Steiner, B. 7, 184 (1874); Hell, B. **11**, 244 (1878); Ward, Ref. C. 1922 III, 610. —

scheidet sich beim Eingießen in Wasser der gebildete Schwefel in Form von lac sulfuris ab. Gleichzeitig kann man auch Schwefelwasserstoff an seinem Geruch und durch Nachweis mit Bleiacetatpapier erkennen.

3) 0,5 g 98%-ige Schwefelsäure wurden mit 10 ccm Eisessig-HBr (33%) und 1 g Acetophenon in einer Ampulle eingeschmolzen und in den Brutraum gesetzt. Nach drei Stunden begann die Abscheidung monokliner Schwefelnadeln. Nach 5 Stunden wurden 50 mg Schwefel abfiltriert und das Filtrat hierauf in Wasser eingegossen. Das dabei ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen. Der tiefgrün gefärbte Äther wurde mit Natriumsulflat getrocknet, und, da die ätherische Lösung nach Bromacetophenon roch, zur Umsetzung desselben 2 ccm Pyridin zugegeben. Man erhielt so 200 mg Phenacyl-pyridiniumbromid vom Schmelzp. 187°.

4) 10 ccm Eisessig-HBr, 0,5 ccm H_2SO_4 (100%) und 1 g Schwefel wurde in einer Ampulle eingeschmolzen. Der Ansatz verblieb 8 Tage im Brutraum. Dabei hatte sich der Schwefel zum größten Teile aufgelöst. Beim Eingießen in Wasser entstand Schwefelbromür, das sich allmählich, wie angegeben, zu Schwefel zersetzte. Dabei trat wieder starker Schwefelwasserstoffgeruch auf.

VI. Schwefelbromür.

Schwefelbromür ist eine granatrote Flüssigkeit von dumpfem, durchdringendem Geruch. Die Zersetzung durch Wasser liefert, wie schon oft erwähnt, Schwefel, HBr, Polythionsäure und Schwefelwasserstoff. Doch erfolgt diese Zersetzung langsam, sodaß selbst nach 6-tägigem Schütteln mit Wasser noch unumgesetztes Schwefelbromür vorhanden ist. Kocht man Schwefelbromür mit Wasser, so entwickelt sich zuerst Schwefelwasserstoff; nach dem Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, ist auch Schwefeldioxyd am Geruch sowie an der Schwarzfärbung von Mercuronitratpapier nachweisbar. Bei der Zersetzung von Schwefelbromür durch kaltes Wasser ist hingegen nur Schwefelwasserstoff nachweisbar. Diese Beobachtungen stehen in Gegensatz zu den Ergebnissen Korndörfers[18]), der angibt, daß Schwefelbromür mit Wasser unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel reagiere.

Tatsächlich ist jedoch die Zersetzung des Schwefelbromürs wesentlich komplizierter, worauf schon der Umstand hindeutet, daß sich bei dieser Zersetzung Polythionsäuren nachweisen ließen.

1) 10 ccm Eisessig-HBr (33%) und 0,1 ccm Schwefelbromür wurden in einer Stöpselflasche zusammengegeben. Das Schwefelbromür löste sich klar auf, nach 1 Min. jedoch trübte sich die Flüssigkeit durch sich ausscheidenden Schwefel. Nach 24 Std. konnten 120 mg an monoklinem Schwefel erhalten werden. Beim Eingießen des Filtrats in Wasser bildete sich lac sulfuris, außerdem trat starker Schwefelwasserstoffgeruch auf.

VII. Andere Versuche.

Eisessig-HBr + Thionylchlorid.

0,5 ccm Thionylchlorid lösten sich in 10 ccm Eisessig-HBr unter Dunkelrotfärbung der Lösung klar auf. Nach 24 Stunden goß man in Wasser

[18]) Korndörfer, Arch. Pharm. **242**, 156 (1904).

ein und zersetzte das dabei ausfallende Schwefelbromür durch Schütteln mit Wasser. So konnten 40 mg Schwefel erhalten werden.

Eisessig-HCl + Eisessig-SO_2.
Es wurden 10 ccm Eisessig-HCl (9%) mit 10 ccm Eisessig-SO_2 (8%) vermischt. Die Lösung blieb farblos. Selbst nach 3-wöchigem Stehen konnten durch Eingießen in Wasser nicht die geringsten Spuren von Schwefel nachgewiesen werden.

SO_2 + HBr (in Ameisensäure).
10 ccm einer bei 10° gesättigten Ameisensäure-HBr-Lösung wurden mit 10 ccm einer solchen von Ameisensäure und SO_2 (0° gesättigt) vermischt. Nach 6 Stunden trat Trübung der Lösung ein, und nach 48 Stunden wurden 45 mg Schwefel abfiltriert.

Der erhaltene Schwefel war hingegen nicht so einheitlich krystallisiert, wie bei den Versuchen, die in Eisessig ausgeführt wurden.

Lebenslauf.

Am 1. März 1912 wurde ich, Helmut T i m m l e r, als Sohn des Reichsbankgeldzählers Oskar Timmler zu Straßburg geboren. Ostern 1931 verließ ich die Körner-Oberrealschule in Berlin mit dem Zeugnis der Reife, um an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie zu studieren.

Ich besuchte die Vorlesungen bzw. Praktika der Herren Professoren und Doktoren: Bodenstein, Dessoir, Krause, Leuchs, Lutza, Nernst, Schlenk, Steudel, Traube und Westphal.

Die vorliegende Arbeit ist unter Anleitung von Herrn Dr. Fritz Kröhnke am Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt worden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Fritz Kröhnke, statte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine stete Hilfsbereitschaft ab.